



---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE MÉXICO



MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA TRANSMITANCIA DE DEPÓSITOS DE  
ORO OBTENIDOS POR EVAPORACIÓN TÉRMICA.**

MODALIDAD DE TESIS  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:  
JORGE OMAR ESQUIVEL RINCÓN

COMITÉ DE TUTORES:  
TUTOR ACADÉMICO: DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO  
TUTOR ADJUNTO: DR. DELFINO REYES CONTRERAS  
TUTOR ADJUNTO: DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA

TOLUCA, MÉXICO

OCTUBRE 2021

# Agradecimientos

A mis asesores:

Dr. Enrique Viguera Santiago

Dr. Delfino Reyes Contreras

Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda

Por su guía y apoyo durante la realización de este trabajo.

A la Universidad Autónoma del Estado de México por la formación académica.

Al CONACyT por la beca número 749403, brindada por los estudios de maestría en Ciencia de Materiales.

Al CONACyT por su apoyo a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S-33899 "Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de nano islas de cobre y oro sometidas a tratamientos térmicos".

# Tabla de contenido

Resumen.....	5
Abstract.....	6
Introducción.....	7
Motivación de la tesis.....	8
Planteamiento del problema.....	8
Hipótesis.....	9
Objetivos.....	9
Metas.....	9
Capítulo 1. Respuesta óptica de los metales.....	10
1.1 Modelo de Drude.....	10
1.2 Función dieléctrica.....	11
1.3 Plasmón.....	12
1.4 Plasmón superficial.....	13
1.4.1 Plasmón superficial localizado (LSP).....	14
1.4.2 Polaritón de plasmón de superficie (SPP).....	16
Capítulo 2. Factores que influyen en las características del LSPR.....	19
2.1 Medio o Sustrato.....	19
2.2 Tamaño.....	22
2.3 Forma.....	24
2.4 Distribución.....	27
Capítulo 3. Depósitos de oro.....	32
3.1 Deposición.....	32
3.2 Modelos de crecimiento.....	34
3.3 Percolación.....	37

Capítulo 4. Desarrollo experimental y teórico.....	39
4.1 Deposición y espectros de transmitancia.....	39
4.2 Modelo de esfera metálica homogénea en un medio homogéneo.....	43
4.3 Ley de Lambert-Beer .....	44
4.4 Modelo de Amortiguamiento de Interfase Química.....	45
4.5 Interferencias Fano .....	47
4.6 Iteración numérica.....	49
Capítulo 5. Resultados y Discusión.....	51
5.1 Muestra D-1.....	51
5.2 Muestra D-2.....	56
5.3 Muestra D-3.....	61
5.4 Muestra D-4.....	66
Capítulo 6. Conclusiones, perspectivas y trabajo futuro .....	71
Referencias.....	73

# Resumen

En el presente trabajo se analizan los espectros de transmitancia de muestras de Au depositado sobre vidrio utilizando evaporación térmica. Como parámetro de control de la deposición se utilizó un sistema de referencia, que constó de un depósito de Au sobre vidrio en condición percolante, del cual se monitoreó el cambio de resistencia eléctrica durante el proceso.

Los espectros de transmitancia se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Se obtuvieron micrografías utilizando Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés) para complementar el análisis de los espectros de transmitancia.

El análisis de los espectros de transmitancia se realizó a través de un ajuste numérico con diferentes modelos teóricos que pudieran reproducir los espectros de transmitancia experimentales. Se encontraron 4 modelos teóricos que simulan satisfactoriamente los espectros de transmitancia experimentales: el modelo de esfera homogénea en un medio homogéneo, el Amortiguamiento de Interfase Química, las Interferencias Fano y el modelo de película continua.

# Abstract

In this work the transmittance spectra of samples consisting on thermally evaporated Au on glass were analyzed. The electrical resistance of a system, consisting of deposited Au on glass in a percolation condition, was monitored during the process and used as control parameter.

The transmittance spectra were obtained using an UV-Vis-NIR spectrophotometer. Micrograph images were obtained using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), to complement the transmittance spectra analysis.

The transmittance spectra analysis was carried out using a numerical adjustment with different theoretical models that were able to reproduce the experimental transmittance spectra. 4 theoretical models were found that satisfactorily reproduce the experimental transmittance spectra: the homogeneous sphere in a homogeneous media model, the Chemical Interface Damping, the Fano Interferences and the continuous layer model.

# Introducción

La plasmónica es una rama de la nano fotónica que explora la interacción de los electrones libres en los metales con las ondas electromagnéticas (OEM); a partir de esta interacción es que se genera el fenómeno conocido como plasmón, el cual es una excitación electromagnética de los electrones que se da entre la interfase de un material conductor con uno dieléctrico [1]. Generalmente, el objetivo de la plasmónica es el confinamiento de las OEM en dimensiones menores a la longitud de onda y se logra usando discontinuidades en metales y fabricando nanoestructuras metálicas con dimensiones menores a la longitud de onda, generalmente en forma de películas metálicas sobre materiales dieléctricos [1]. Los métodos de fabricación de materiales plasmónicos son muy variados, algunos de ellos son: la litografía de haz electrones, litografía de haz de iones, litografía de nano esfera, crecimiento de semilla, deposición controlada, entre otros; estas técnicas pueden producir coloides, sin embargo, para su aplicación tecnológica se utilizan para formar películas delgadas.

Las aplicaciones de la plasmónica son diversas, y los materiales que obedecen sus principios han sido implementados, por ejemplo, en la formación de guías de onda para el uso en dispositivos electrónicos, el control de la transmisión de las OEM a través de aperturas de dimensiones menores a la longitud de onda de la misma, el uso de puntos con altas concentraciones de campos eléctricos para mejorar las emisiones moleculares y algunas espectroscopias para la detección y etiquetado de material biológico. Los procesos que ocurren en la espectroscopía Raman, al utilizar materiales plasmónicos, se ven mejorados, lo que ha llevado a la implementación de la técnica conocida como espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS, por sus siglas en inglés). Los materiales plasmónicos, han sido utilizados como parte de metamateriales para la creación de fenómenos como el magnetismo artificial y los índices de refracción negativos [1].

Muchos de los dispositivos plasmónicos se realizan en películas metálicas continuas, donde el plasmón puede desplazarse libremente, sin embargo, en las últimas décadas ha surgido un interés por las películas semicontinuas, debido en gran medida a la presencia de

plasmónes localizados en las nanoestructuras de la película, es decir, plasmones que no se desplazan. Dichos plasmones son los que generan nuevos efectos debido a la alta concentración de campos localizados alrededor de las nanoestructuras metálicas [1].

En el presente trabajo se analizan los espectros de transmitancia de 4 muestras (capas delgadas) con diferente contenido de partículas de Au obtenidas por evaporación térmica controlada a través del monitoreo del cambio de resistencia eléctrica de un sistema de referencia compuesto de un sustrato de vidrio y un depósito de partículas de Au, que se encontraban en una condición de percolación. Para explicar el comportamiento de las muestras se compararon los espectros experimentales con teóricos obtenidos con base en modelos plasmónicos estudiados en la bibliografía. Los espectros experimentales que reprodujeron satisfactoriamente con los modelos teóricos, en donde se utilizaron las características físicas de las capas delgadas para lograr una explicación de la interacción entre las partículas metálicas y las OEM.

## Motivación de la tesis

Entender el comportamiento óptico de depósitos de Au en sustratos de vidrio con diferentes cantidades de depósito, obtenidos por evaporación térmica controlada usando como parámetro el cambio en la resistencia de un sistema de referencia; a través del análisis de sus espectros de transmitancia y su correlación con modelos teóricos.

## Planteamiento del problema

La interacción entre las OEM y los depósitos de las muestras, así como los factores que influyen en la misma, no se han revisado, sin embargo, es posible comprender esta interacción a través del estudio de los espectros de transmitancia de las muestras y su correlación con los modelos teóricos establecidos.

# Hipótesis

Los espectros de transmitancia de las muestras poseen la información necesaria para entender mejor la interacción de estos depósitos con las OEM, por lo que al reproducir estos espectros utilizando simulaciones basadas en modelos teóricos, y así correlacionarlos con las características del mismo; será posible conocer más sobre esta interacción.

# Objetivos

Conocer los modelos que simulen satisfactoriamente los espectros de transmitancia de las muestras, para, a través de los mismos, obtener más información de la interacción de estos depósitos con las OEM.

# Metas

- Obtener modelos que describan los espectros de transmitancia de las diferentes muestras.
- Modelar la transmitancia de los depósitos a través de las funciones dieléctricas de los mismos.
- Conocer los cambios en la función dieléctrica de los depósitos a partir de las características de los mismos.

# Capítulo 1. Respuesta óptica de los metales

En este capítulo se describen algunos modelos teóricos para el análisis de las propiedades ópticas de sólidos y capas delgadas, así como conceptos fundamentales, con énfasis en la función dieléctrica y como ésta describe la interacción de los metales con las OEM, entre otros. Para poder entender esta interacción es necesario describir el modelo de Drude, que a su vez deriva en la función dieléctrica; esta función es necesaria para poder modelar espectros de transmitancia satisfactoriamente, debido a que la influencia de las características del depósito se verá reflejada en la misma.

## 1.1 Modelo de Drude

Tanto en el espectro infrarrojo como en el visible, los metales tienen una alta reflectividad, por lo que las OEM en el intervalo de frecuencias correspondiente, casi no lo atraviesan. Sin embargo, en el espectro ultravioleta se empiezan a comportar como materiales dieléctricos, por ello, las ondas se pueden propagar a su interior [1].

A nivel atómico los átomos de los metales forman una red, en la cual los electrones de valencia de cada átomo pueden moverse relativamente libres a través del metal, mientras que los núcleos atómicos junto con los electrones internos, forman puntos catiónicos fijos en la red [2]. Estos electrones se aproximan al comportamiento de los componentes de un gas ideal; debido a esto se les conoce como “gas de electrones” [2]. Este gas de electrones es el responsable de las características de los metales, como la alta conducción eléctrica debido a que este gas proporciona portadores de carga libres; así como el brillo metálico debido a que el gas sigue el movimiento del campo eléctrico de las OEM, reflejando las mismas casi en su totalidad. En este gas, los electrones se mueven en todas direcciones, lo que conlleva a que su velocidad neta sea 0, sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico externo, todos los electrones se mueven en la misma dirección lo que produce una velocidad neta diferente de 0 [2]. Estos electrones no aceleran indefinidamente, debido a que existen colisiones contra

los cationes fijos y entre ellos mismos; las colisiones contra los cationes debido a la diferencia de masa tan grande, cambian la dirección del electrón dejando su rapidez prácticamente igual [3]. Las colisiones entre electrones reducen la velocidad de los mismos, lo que contrarresta la aceleración causada por el campo eléctrico externo [2]. Para poder cuantificar el número de colisiones entre electrones se utiliza el tiempo de relajación ( $\tau$ ), el cual se puede interpretar como el tiempo promedio entre dos colisiones consecutivas [1]. Este comportamiento del gas de electrones esta englobado en la función dieléctrica ( $\epsilon$ ).

## 1.2 Función dieléctrica

La función dieléctrica indica la proporción entre el desplazamiento eléctrico de un material y la intensidad del campo eléctrico ejercido sobre él. El desplazamiento eléctrico es la combinación de los efectos del campo eléctrico en el vacío y de la polarización de un material [2], a mayor polarización, mayor será la función dieléctrica del mismo. La función dieléctrica se puede apreciar como la facilidad de polarización de un material ante un campo eléctrico incidente. Para un campo eléctrico sinusoidal, como el caso de las OEM, el retraso de los electrones con respecto al campo eléctrico conlleva a que la función dieléctrica tenga un valor complejo [1]. El modelo de Drude define la función dieléctrica para metales como [4]:

$$\epsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega} \quad (1)$$

Donde  $\omega_p$  es la frecuencia radial del plasmón volumétrico,  $\omega$  es la frecuencia radial de la OEM incidente,  $i$  es la unidad imaginaria y  $\gamma$  es el inverso del tiempo de relajación conocida como frecuencia de amortiguamiento y describe la cantidad de choques en un periodo de tiempo.

Separando las partes real e imaginaria obtenemos que:

$$\epsilon(\omega)=\epsilon_1(\omega)+i\epsilon_2(\omega) \quad (2)$$

$$\epsilon_1(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (4)$$

Donde  $\varepsilon_1(\omega)$  y  $\varepsilon_2(\omega)$  son la parte real e imaginaria, respectivamente, de la función dieléctrica.

Las ecuaciones (3) y (4) solo son válidas cuando  $\omega_p > \omega$ , que es la región en la que está presente el comportamiento metálico, cuando  $\omega_p < \omega$  el gas de electrones no puede seguir el movimiento y las ondas pueden penetrar el metal; aquí la parte real de la función dieléctrica es la que rige, ya que la parte imaginaria describe la disipación de energía debido al desfase entre el movimiento de los electrones y el del campo eléctrico [5], por lo que la función dieléctrica se reduce a [1]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5)$$

## 1.3 Plasmón

Cuando  $\omega_p = \omega$  obtenemos que  $\varepsilon(\omega_p) = 0$ , por lo que, siguiendo las ecuaciones de Maxwell podemos concluir que el único caso en el que  $\varepsilon(\omega) = 0$ , es el que corresponde a una oscilación longitudinal colectiva del gas de electrones. Este desplazamiento produce un campo eléctrico homogéneo dentro del metal, que actúa como la fuerza restauradora sobre el gas de electrones y genera una frecuencia de oscilación natural, que es justamente  $\omega_p$ , y al cuanto de estas oscilaciones se le conoce como plasmón [1].

El plasmón volumétrico es el que se da en todo el volumen de un metal, y debido a que consiste en ondas longitudinales, su excitación no puede originarse debido a las ondas transversales de una OEM incidente, y solo puede ser excitado por colisiones de partículas cargadas [1].

Para calcular la frecuencia del plasmón se utiliza [1]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (6)$$

Donde  $n_e$  es la densidad de portadores de carga libres,  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $m$  es la masa efectiva del electrón.

De la ecuación ( 6 ) se puede observar que  $\omega_p$  será diferente para cada metal, debido a que poseen diferentes densidades de portadores de carga libres, para el caso del Au se reportan valores desde 8.55 eV hasta 9.02 eV, por ejemplo [6].

## 1.4 Plasmón superficial

Cuando el plasmón está confinado a la interfase entre un metal y un material dieléctrico, caracterizados por tener una función dieléctrica real con diferentes signos: positiva en el caso del dieléctrico y negativa para el metal [1], debido a un acoplamiento con las OEM, se genera el plasmón superficial (SP, por sus siglas en inglés), el cual típicamente tiene una energía más baja que el plasmón volumétrico [5]. Para obtener la frecuencia del plasmón superficial se utiliza [1]:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}} \quad (7)$$

Donde  $\omega_{sp}$  es la frecuencia del plasmón superficial,  $\omega_p$  la frecuencia del plasmón volumétrico y  $\epsilon_d$  la constante dieléctrica del material dieléctrico con el que el metal tiene su interfase.

Cuando el SP se da en una interfase en la cual las dimensiones son más grandes que la longitud de onda de las OEM incidentes, este se propagara en dirección paralela a la misma, a este SP se le conoce como polaritón de plasmón superficial (SPP, por sus siglas en inglés) [1].

Por el contrario, cuando las partículas metálicas son más pequeñas que la longitud de onda de las OEM incidentes el SP no puede propagarse, generando un dipolo en la partícula metálica, a este tipo de SP se le conoce como plasmón superficial localizado (LSP, por sus siglas en inglés) [1].

## 1.4.1 Plasmón superficial localizado (LSP)

Los LSP se dan cuando el gas de electrones de una partícula metálica se acopla con una OEM, pero la partícula tiene un tamaño mucho menor a la longitud de onda de la OEM incidente. Debido a esto el campo eléctrico que actúa sobre la partícula se puede tomar como homogéneo, lo que provoca que esta se vuelva un dipolo proporcional a la intensidad del campo eléctrico [1], un esquema de este fenómeno se puede ver en la Figura 1.

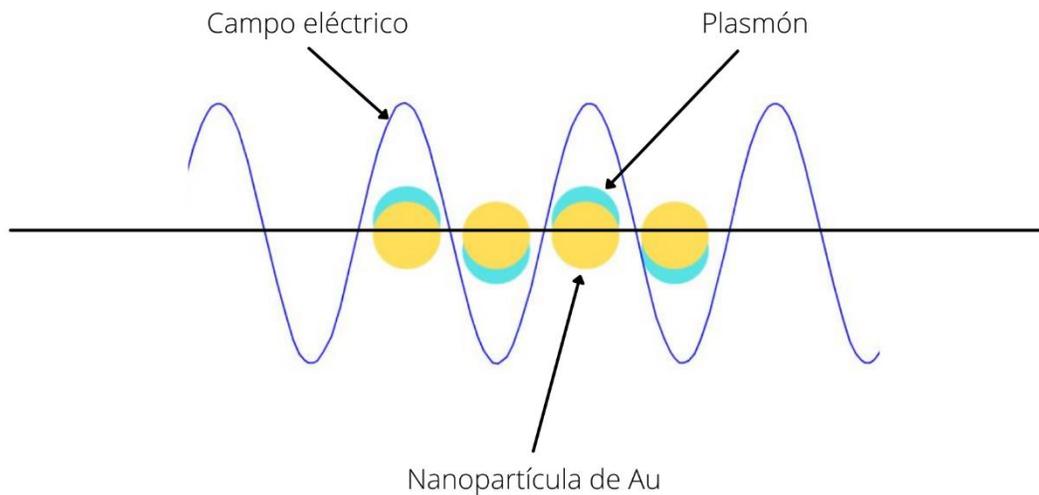


Figura 1. Esquema del plasmón superficial localizado en nanopartículas de Au.

En el caso de una esfera metálica, debido a sus superficies curvas, que genera una fuerza restaurativa del gas de electrones, el LSP se puede excitar con la incidencia directa de OEM [1].

La formación de este dipolo implica que los LSP no se propagan como los SPP, además de que generan una amplificación del campo eléctrico dentro y alrededor de la partícula que genera una mayor eficiencia en los procesos de absorción, emisión y dispersión [1], propiedad importante que se utiliza en el efecto SERS. Esta aproximación de dipolo (aproximación electrostática) es óptima para partículas con un tamaño menor a 100 nm; más allá de los 100 nm la teoría de Mie aporta una aproximación electrodinámica que explica de mejor manera la interacción de la partícula con las OEM [1]. La formación del dipolo se puede describir en términos de la polarizabilidad de la partícula, descrita por, [1]:

$$P=4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_d} \quad (8)$$

Donde P es la polarizabilidad, a es el radio de la partícula,  $\varepsilon(\omega)$  es la función dieléctrica dependiente de la frecuencia del metal y  $\varepsilon_d$  es la constante dieléctrica del medio en el que está la partícula metálica.

Para que P sea máximo se requiere que  $\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_d \rightarrow 0$ ; debido a que  $\varepsilon(\omega)$  es complejo se requiere que su parte imaginaria sea pequeña o varíe lentamente y que su parte real sea igual a  $-2\varepsilon_d$ . A esta condición se le conoce como Condición de Fröhlich [1]. En esta condición se genera una resonancia conocida como resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR, por sus siglas en inglés) la cual se caracteriza por un aumento de la extinción óptica a esa frecuencia.

La extinción es la suma de dos fenómenos, la absorción y la dispersión de OEM, la sección transversal de estos fenómenos para una esfera está dada por [1]:

$$C_{ext}=C_{abs}+C_{sca} \quad (9)$$

$$C_{sca}=\frac{k_v^4}{6\pi} |P|^2=\frac{8}{3}\pi k_v^4 a^6 \left( \frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_d} \right)^2 \quad (10)$$

$$C_{abs}=4k_v \pi a^3 \text{Img}(P)=4k_v \pi a^3 \text{Img} \left( \frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_d} \right) \quad (11)$$

Donde  $k_v$  es el vector de onda.

De las ecuaciones ( 10 ) ( 9 ) y ( 11 ) se puede apreciar que la sección transversal de la absorción aumenta con el cubo del radio, mientras que la de la dispersión aumenta con la 6ta potencia del radio, esto indica que a menores radios la extinción es regida por la absorción, mientras que a mayores radios es regida por la dispersión [1].

Las ecuaciones anteriores son exclusivas para partículas esféricas, para partículas con otras morfologías la forma de la superficie influirá en la polarizabilidad de la misma, afectando a su vez las secciones transversales de absorción y dispersión. En el caso de morfologías con ejes, como el caso de los elipses, la orientación del eje con respecto al campo eléctrico proporcionara diferentes respuestas de la polarización [1].

Considerando lo anterior podemos ver que la frecuencia a la que se da el LSPR dependerá de varios factores: tamaño, forma, especie química del metal, constante dieléctrica del medio e incluso, debido a la amplificación de campo en la cercanía de la partícula, a la distribución de partículas en un medio.

## 1.4.2 Polaritón de plasmón de superficie (SPP)

Los SPP son excitaciones electromagnéticas viajeras que se dan en la interfase de un material dieléctrico, con un  $\epsilon_d$  mayor a 0, y un metal, con la parte real  $\epsilon_1(\omega)$  menor a 0 y la parte imaginaria  $\epsilon_2(\omega)$  mayor a 0 y surgen del acoplamiento del gas de electrones del metal con las OEM incidentes [1]. Los SPP se desplazan en una dirección paralela a la interfase y están confinados evanescentemente a la misma, esto significa que decaen en dirección perpendicular a la interfase debido a pérdidas de energía dentro de los medios [1].

Para que el SPP se dé, se requiere que haya una igualación de fase entre las frecuencias de la OEM incidente y del SPP, que solo se puede lograr cuando el campo eléctrico de la OEM

está en un plano paralelo a la dirección de propagación; si está en un plano perpendicular a la misma el SPP no se presentará. Asimismo, el momento de la OEM debe empatar con el momento del SPP [1]. Típicamente, en el caso de longitudes de onda del infrarrojo medio en adelante esto se puede conseguir cuando la incidencia de la OEM se da en un ángulo rasante y se les conoce como ondas Sommerfield-Zenneck [1].

Cuando las longitudes de onda de las OEM incidentes son menores al infrarrojo medio, existen más efectos de amortiguamiento de los electrones debido a saltos interbanda y colisiones entre los mismos, esto también genera un amortiguamiento en el SPP, lo que reduce la longitud a la que se propaga en la interfase (longitud de propagación) y aumenta el confinamiento en dicha interfase. Esto se traduce en una menor penetración del SPP tanto en el medio metálico como en el dieléctrico [1]. El proceso descrito limita el máximo de la frecuencia del SPP a la frecuencia del plasmón superficial, e indica que mientras más cercana sea la frecuencia de este a la del plasmón superficial, menor será la longitud de propagación y la penetración en los medios debido a un mayor decaimiento [1].

Debido a este amortiguamiento el momento de la OEM no alcanza al correspondiente para el SPP, por lo que no se presenta en un sistema de 2 capas en el espectro visible. Para poder excitarlo se utiliza una tercera capa de material dieléctrico con un  $\epsilon_d$  mayor al del dieléctrico, en cuya interfase con el metal se quiere inducir el SPP [1]. Así, el momento de la OEM aumenta lo suficiente al pasar por el dieléctrico de mayor  $\epsilon_d$  para poder igualar el momento del SPP en el dieléctrico de menor  $\epsilon_d$ . La representación gráfica de esto se puede observar en la Figura 2. Actualmente, existen 2 configuraciones muy utilizadas en las que se usa un prisma de vidrio para poder igualar el momentum, la configuración Otto y la Kretschmann-Raether, las cuales se muestran en la Figura 3; el SPP se puede observar como un mínimo en la reflectancia de la OEM [1].

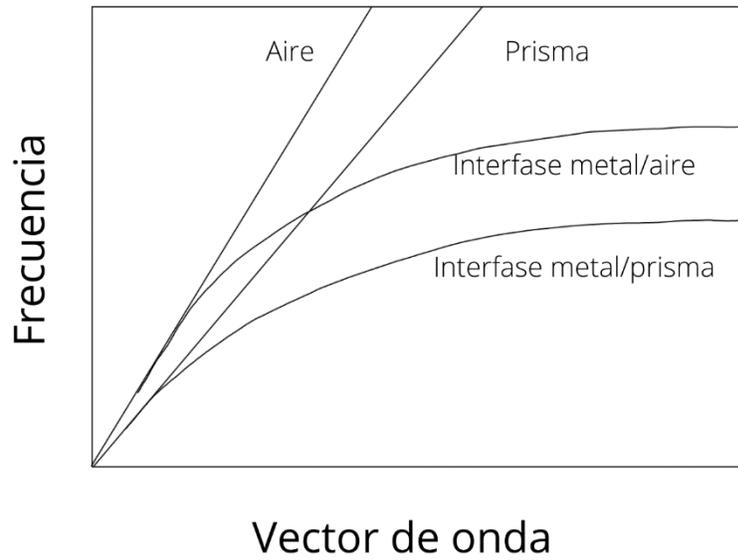


Figura 2. Frecuencias de las OEM y los SPP (interfases) contra el vector de onda, adaptada de [1].

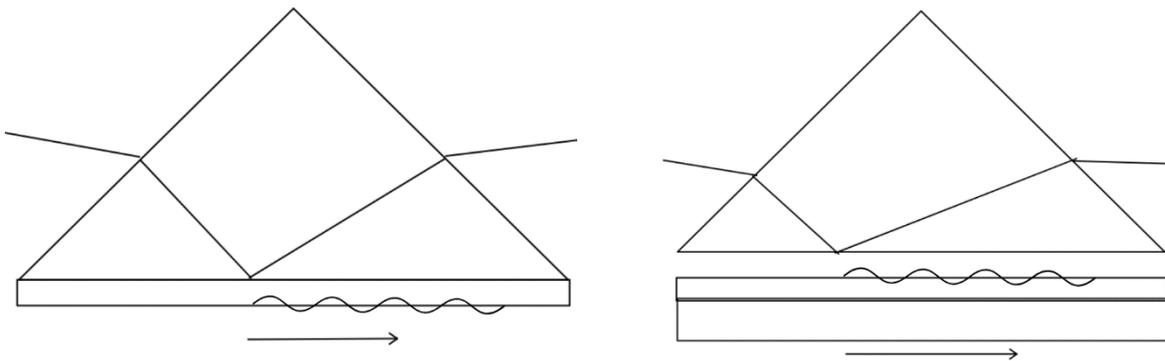


Figura 3. Configuración Kretschmann-Raether (izquierda) y Otto (derecha), adaptada de [1].

# Capítulo 2. Factores que influyen en las características del LSPR

Como se mencionó anteriormente el LSPR depende de varios factores, en esta sección se analiza el efecto que tienen el medio o sustrato, el tamaño, la forma y la distribución de las partículas que componen el depósito sobre el LSPR.

## 2.1 Medio o Sustrato

La influencia del medio dieléctrico en el LSPR se puede apreciar en la ecuación ( 8 ) del Capítulo 1,  $P = 4\pi a^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$ ; donde, como se mencionó anteriormente, la condición de resonancia requiere que  $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d \rightarrow 0$ . En el caso de coloides el medio es el material en el cual están suspendidas las partículas metálicas, mientras que para las películas metálicas este  $\epsilon_d$  será el del sustrato, generalmente la propiedad óptica que se toma del medio es el índice de refracción, relacionado directamente con  $\epsilon_d$ , a mayor índice de refracción mayor será el corrimiento hacia el rojo del LSPR [1]. Adicionalmente, si el sustrato comienza a absorber las OEM a la longitud de onda a la que se da el LSPR se puede presentar una interferencia entre estos efectos. El efecto del sustrato sobre el LSPR se muestra en la Figura 4, en la cual se tiene el espectro de absorción de un depósito de nanopartículas de Au sobre un sustrato de vidrio y el espectro de las partículas retiradas por sonicación y suspendidas en etanol.

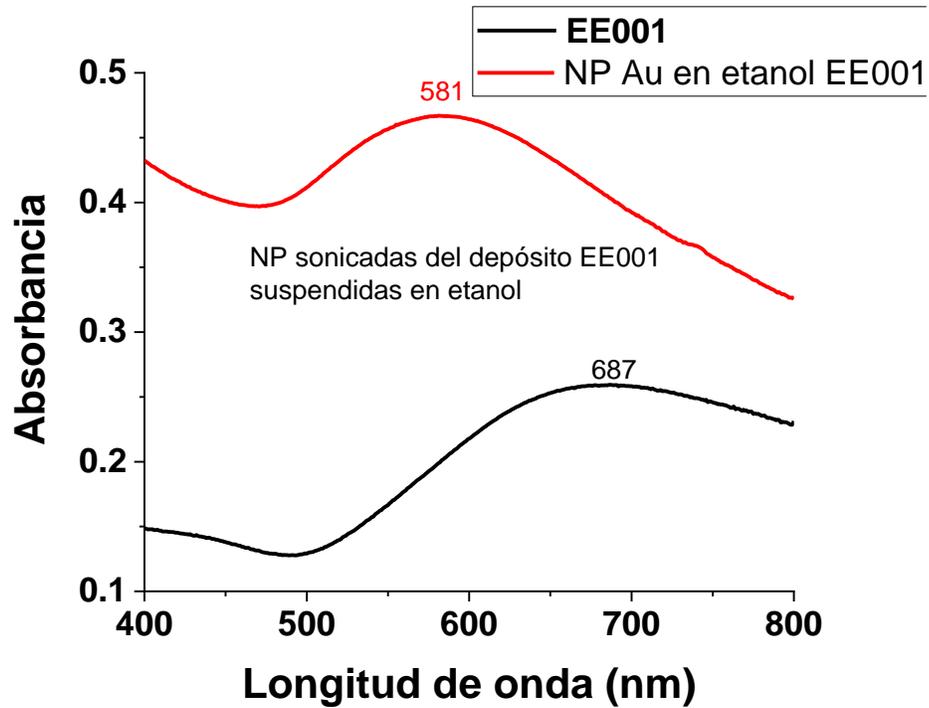


Figura 4. Espectros de absorción de nanopartículas de Au depositadas en sustratos de vidrio (línea negra) y las mismas partículas retiradas del vidrio por sonicación y suspendidas en etanol (línea roja).

Como se puede observar existe tanto un corrimiento del LSPR de 687 nm a 581 nm, así como una mayor simetría en el espectro una vez el sustrato de vidrio se cambió por el medio de etanol.

Un método para reducir el efecto del sustrato sobre el LSPR es obtener el espectro de extinción de la muestra. Como se estableció anteriormente, la extinción es la suma de la absorción con el esparcimiento; en un experimento óptico de transmitancia en ángulo normal estos efectos también se dan en el sustrato, y para eliminarlos del espectro se utiliza [7]:

$$S = -\log\left(\frac{I_s - I_d}{I_r - I_d}\right) \quad (12)$$

Donde S es el espectro de extinción,  $I_s$ ,  $I_d$  e  $I_r$  son la intensidad de la luz de la muestra, ruido y referencia respectivamente.

Dado que en el experimento óptico de transmitancia la intensidad de la radiación producida por la fuente es igual para la muestra, referencia y ruido la ecuación ( 12 ) se puede reescribir como:

$$S = -\log\left(\frac{T_s - T_d}{T_r - T_d}\right) \quad (13)$$

Donde las intensidades se sustituyeron por transmitancias.

La Figura 5 muestra el espectro de absorción de una muestra de nanopartículas de Au depositadas en vidrio por evaporación térmica y la comparación con la simulación obtenida utilizando el espectro de extinción (ecuación ( 13 )). Al utilizar el coeficiente de extinción se puede observar un corrimiento del plasmón de 687 nm en el espectro experimental, a 664 nm en el espectro simulado. Este corrimiento es el atribuido al sustrato.

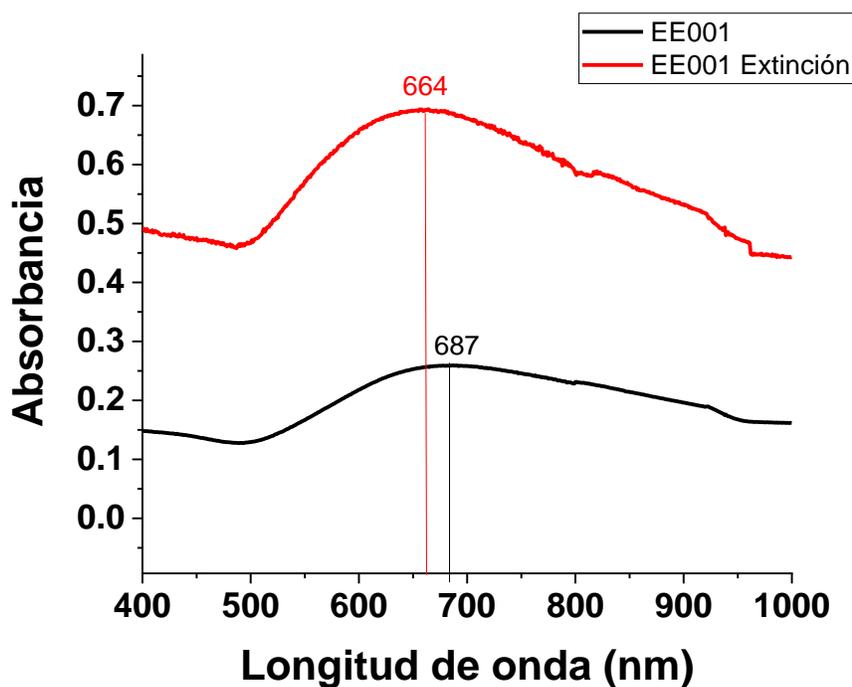


Figura 5. Espectro de absorción real (línea negra) y espectro de extinción obtenido (línea roja) de una muestra de nanopartículas de Au depositadas en vidrio.

## 2.2 Tamaño

Los efectos del tamaño sobre el LSPR se pueden clasificar en diferentes regímenes.

El primer régimen se da con nanopartículas iguales o menores a 1 nm de radio, en este los efectos cuánticos son los que rigen el cambio en su interacción con las OEM y consecuentemente en su función dieléctrica. Generalmente a las partículas de estas dimensiones se les conoce como puntos cuánticos [1]. Debido a que los electrones son fermiones no pueden estar en el mismo nivel energético, es por ello, entre más electrones haya, mayor será el número de estados energéticos disponibles que habrá, conforme el tamaño disminuye también lo hace la cantidad de electrones y por lo tanto el número de estados energéticos disponibles, esto provoca que para realizar procesos que incluyan el cambio energético de los electrones, el salto energético será más grande, en consecuencia requieren de OEM con menores longitudes de onda para lograrlo, es por esto que al reducir el tamaño en este régimen el LSPR sufre un corrimiento hacia el azul.

El segundo régimen se da con nanopartículas mayores a 1 nm e iguales o menores a 10 nm de radio, en este régimen se da el Amortiguamiento de Interfase Química, este considera los efectos de la superficie como dominantes. La superficie de las nanopartículas es de menor dimensión que el camino libre medio de los electrones, para el Au este va de 30 a 50 nm, por lo que la cantidad de colisiones elásticas entre los electrones aumenta, lo que a su vez afecta la frecuencia a la cual se presenta el LSPR, esto se ve reflejado en la constante de amortiguamiento y por consecuencia en la función dieléctrica. Mientras menor sea la partícula mayor será el corrimiento hacia el azul del LSPR [1].

El tercer régimen se da en partículas mayores a 100 nm; como se revisó en el Capítulo 1 debido a efectos de retardamiento en el gas de electrones, no se puede utilizar el enfoque electrostático y se debe usar un enfoque electrodinámico (Teoría de Mie). En este régimen a mayor tamaño mayores serán los efectos de retardamiento, lo que genera una disipación de energía y por consecuencia provoca un corrimiento hacia el rojo del LSPR [1].

Algunos ejemplos donde se analiza la influencia del tamaño en el corrimiento del LSPR para nanoestructuras, que son nanopartículas con formas regulares definidas como los nanodiscos, se encuentran en las referencias [8]–[12], donde se utilizan nanodiscos desde 38 nm hasta 550 nm de diámetro, todos ellos presentan la misma tendencia, donde al aumentar el tamaño del nanodisco se presenta un corrimiento hacia el rojo del LSPR.

Mientras que, en [13]–[18] las capas se conforman por nanoislas irregulares desordenadas obtenidas por evaporación térmica, Sputtering o ablación laser y toman como referencia al tamaño el diámetro de las nanoislas, el grosor de la película semicontinua o el tiempo de deposición, y determinar sus efectos en las propiedades [ópticas; todos estos estudios reportan que al aumentar el tamaño de las nanoislas se genera un corrimiento hacia el rojo del LSPR.

En la Figura 6 se muestran micrografías de depósitos de nanopartículas de Au, las cuales van aumentando su tamaño, este aumento de tamaño genera un corrimiento del LSPR hacia el rojo, lo que se muestra en los espectros de absorción de la misma figura.

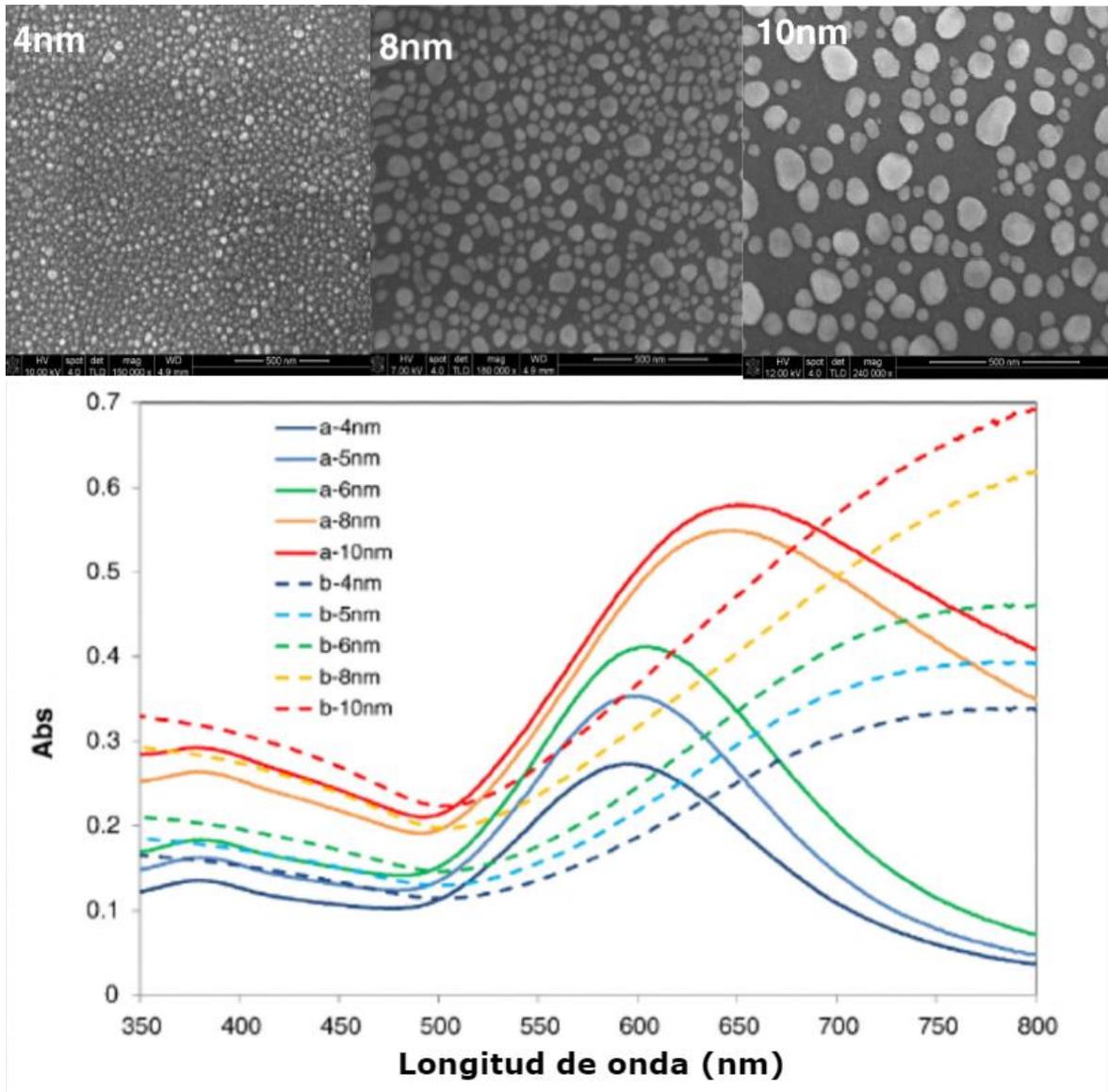


Figura 6. Micrografías del aumento de tamaño de las nanopartículas, y sus espectros de absorción. Las líneas punteadas representan la absorción antes del tratamiento térmico y las sólidas después de este, tomado de [14].

## 2.3 Forma

Como se mencionó anteriormente la forma esférica de las partículas metálicas permite que se genere la fuerza restauradora del gas de electrones, la cual contribuye a la frecuencia del LSPR. Si se altera la forma de la partícula se alteran las condiciones de resonancia a las que se presenta este [1]. Una geometría que ejemplifica el efecto de la forma en el LSPR es el

elipsoide, en este caso un elipsoide en el que la longitud de cada uno de sus ejes sea diferente de forma que  $a_1 < a_2 < a_3$  como el mostrado en la Figura 7.

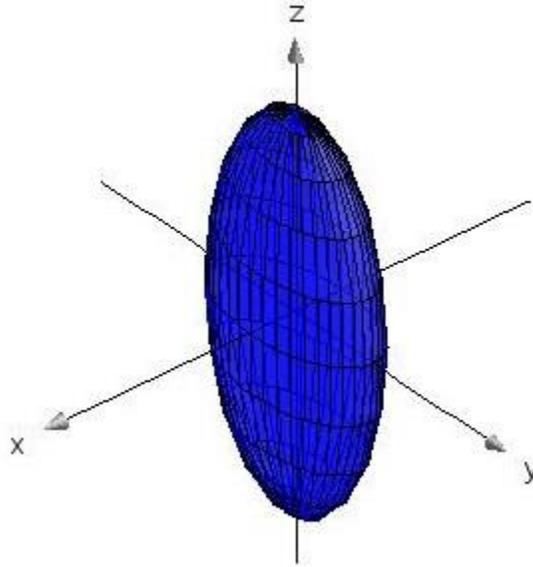


Figura 7. Elipsoide con ejes de longitudes 2, 4 y 8 unidades.

Cada eje presenta un área transversal diferente respecto al campo eléctrico, esto provoca que la polarización en cada uno se dé bajo diferentes condiciones, lo que a su vez genera un LSPR a diferente longitud de onda dependiendo de cuál de ellos este alineado con el campo eléctrico. Un elipsoide con 3 ejes distintos presenta 3 LSPR diferentes. Al realizar el análisis de la polarización de estos elipsoides se obtiene [1]:

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{3\epsilon_d + 3L_i(\epsilon(\omega) - \epsilon_d)} \quad (14)$$

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q)f(q)} \quad (15)$$

$$f(q) = \sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)} \quad (16)$$

Donde  $\alpha_i$  expresa la polarizabilidad a lo largo de un eje denotado por  $i=1,2,3$  y  $L_i$  es un factor geométrico cuya suma de sus partes debe ser 1, en el caso de una esfera  $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$ .

A partir de esta aproximación se puede obtener la polarización para esferoides, en los cuales 2 ejes son iguales y uno diferente, por lo que presentan 2 LSPR diferentes. En estos casos se puede utilizar la razón de aspecto, la cual indica la proporción de un eje respecto al otro, para cuantificar el grado de esfericidad, donde para una esfera la razón de aspecto es 1. El eje mayor presenta un corrimiento hacia el rojo conforme mayor sea su razón de aspecto en comparación con una esfera de volumen similar [1]. Esta aproximación es válida solo si el eje mayor es más pequeño que la longitud de onda de la OEM incidente [1].

Algunos estudios donde se presentan experimentalmente nanoestructuras con diferentes formas, por ejemplo las referencias [4], [9], [19]–[21], muestran la presencia de 2 o más LSPR, algunas de estas nanoestructuras son las nanovarvas, nanobloques y nanotriángulos. También muestran que para volúmenes de partículas similares las que tienen una mayor razón de aspecto presentan un corrimiento hacia el rojo del LSPR.

Para estudios de depósitos irregulares, como los reportados en las referencias [13], [15], [17], [22], se aprecia que mientras mayor sea la cantidad de material depositado mayor será la razón de aspecto de los elipsoides, y se presenta un corrimiento hacia el rojo del LSPR. A pesar de que al aumentar el depósito también se aumenta el tamaño de las partículas, al comparar partículas irregulares de volúmenes similares, las de mayor razón de aspecto presentan un corrimiento hacia el rojo, sin embargo, estas no presentan más de 1 LSPR.

La Figura 8 muestra las micrografías de nanopartículas metálicas con 3 diferentes morfologías [4]: nanovava, nanodisco y nanotriángulos, así como sus espectros de esparcimiento. El espectro del nanodisco solo muestra un LSPR mientras que los de las demás morfologías muestran 2. Debido al efecto de la razón de forma la nanovava muestra uno de sus LSPR a mayor longitud de onda que el nanodisco.

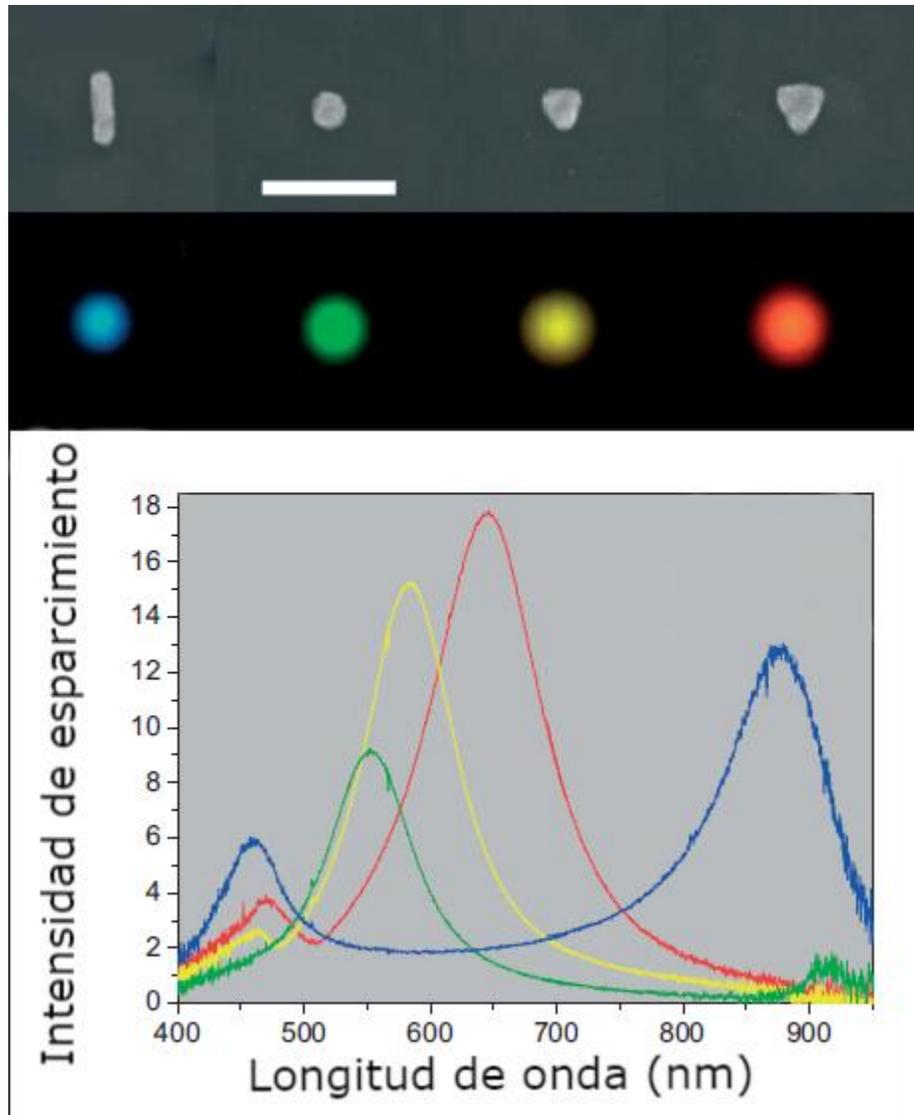


Figura 8. Micrografías de las nanopartículas con diferentes morfologías y sus espectros de espacimientto, tomada de [4].

## 2.4 Distribución

Para partículas menores a 100 nm, donde la aproximación electroestática se puede utilizar, se espera que cuando exista un arreglo de dipolos se generará una interacción entre ellos, que a su vez provoquen cambios en el LSPR. Estos arreglos son de naturaleza dipolar donde se debe de cumplir la condición  $a \ll d$ , donde  $d$  es la distancia entre la superficie de una partícula a la superficie de otra, así las partículas se pueden asumir como dipolos puntuales [1]. Dependiendo de  $d$  y de la longitud de onda de la OEM incidente se pueden establecer 2

regímenes, el de campo cercano cuando  $d \ll \lambda$  y el de campo lejano cuando  $d > \lambda$ ; para estos regímenes las fuerzas de las interacciones son proporcionales a  $d^{-3}$  y  $d^{-1}$  para el campo cercano y lejano, respectivamente [1].

En el caso de las interacciones de campo cercano existe una fuerte localización de los campos en los espacios entre partículas cuando estos son de unos cuantos nanómetros, cuando  $d$  es mayor a 150 nm la partícula retoma su comportamiento de partícula aislada respecto al campo cercano, esto se da debido a la supresión del esparcimiento en el campo lejano a causa de la excitación de modos plasmónicos que son mediados por su acoplamiento de campo cercano [1]. Este acoplamiento produce un cambio en la longitud de onda a la que se presenta el LSPR, este cambio depende de las fuerzas de Coulomb asociadas a la polarización del campo eléctrico y las partículas. La fuerza restauradora de la nube de electrones se ve incrementada o disminuida dependiendo de la dirección de esta polarización respecto a la dirección de los arreglos de partículas, cuando la polarización es transversal se da un incremento en la frecuencia restauradora, que produce un corrimiento hacia el azul del LSPR; mientras que cuando la polarización es longitudinal, se da una disminución de la frecuencia restauradora y por lo tanto un corrimiento hacia el rojo del LSPR [1], la Figura 9 presenta un esquema de estos casos.

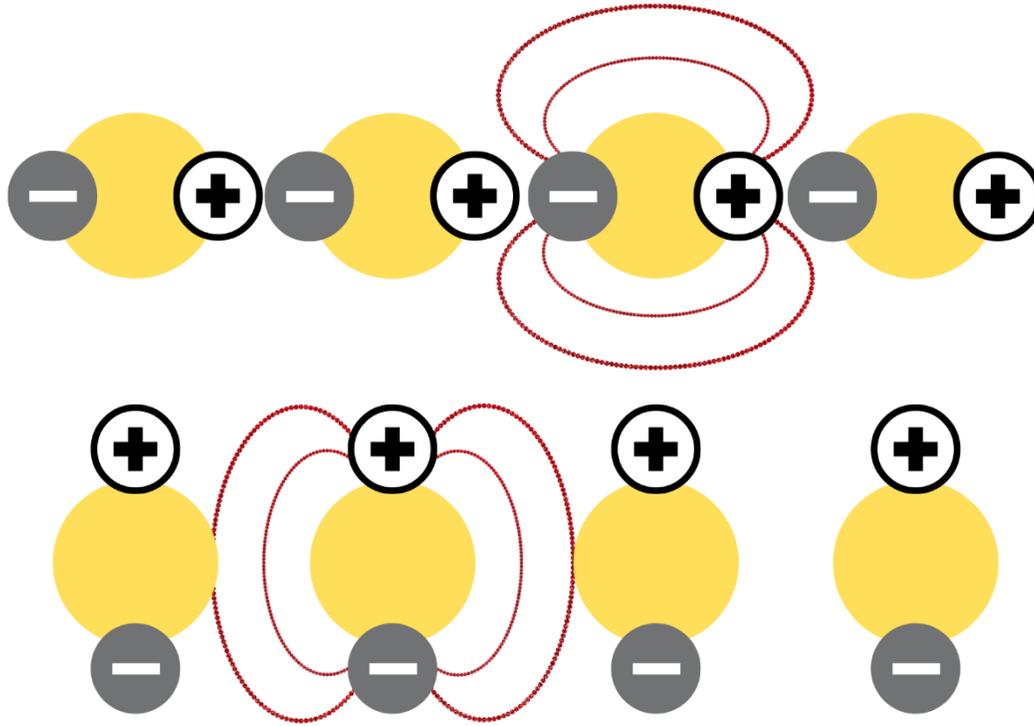


Figura 9. Esquema de campo eléctrico longitudinal al arreglo de partículas que presenta disminución de intensidad (arriba) y de campo eléctrico transversal al arreglo de partículas que presenta incremento de intensidad (abajo), adaptada de [1]

En el caso de las interacciones de campo lejano el acoplamiento entre partículas se da a través de la difracción, en este caso el periodo de los arreglos afecta el tiempo de decaimiento de la difracción a través del cambio en el amortiguamiento radiativo, lo que produce un cambio de evanescente a radiativo conforme aumenta el orden del periodo. Esto produce que el LSPR presente un cambio en la longitud de onda a la que se presenta así como de su forma espectral [1].

Los estudios [23], [24] muestran nanovaras ordenadas y nanoesferas y nanoframbuesas desordenadas, en ambos casos debido a la cercanía de las partículas se da una interacción de campo corto, y en ambos casos al aumentar la distancia entre partículas el LSPR presenta un corrimiento hacia el azul. Por otro lado [12], [25]–[28] presentan nanodiscos, nanovaras y nanohoyos regulares con diferentes periodicidades en el régimen de campo lejano, en todos los casos al aumentar la distancia entre partículas u hoyos se produce un corrimiento hacia el rojo del LSPR, a pesar de que en algunos casos este efecto es muy ligero.

El corrimiento del LSPR debido a la distribución se puede apreciar en la Figura 10, donde se presentan nanovaras con arreglo hexagonal cuya distancia entre ellas va aumentando. Debido a la magnitud de la distancia esta interacción es de campo corto. Es por esto que al aumentar la distancia el LSPR sufre un corrimiento hacia el azul, como se muestra en el espectro de reflectancia de la misma figura.

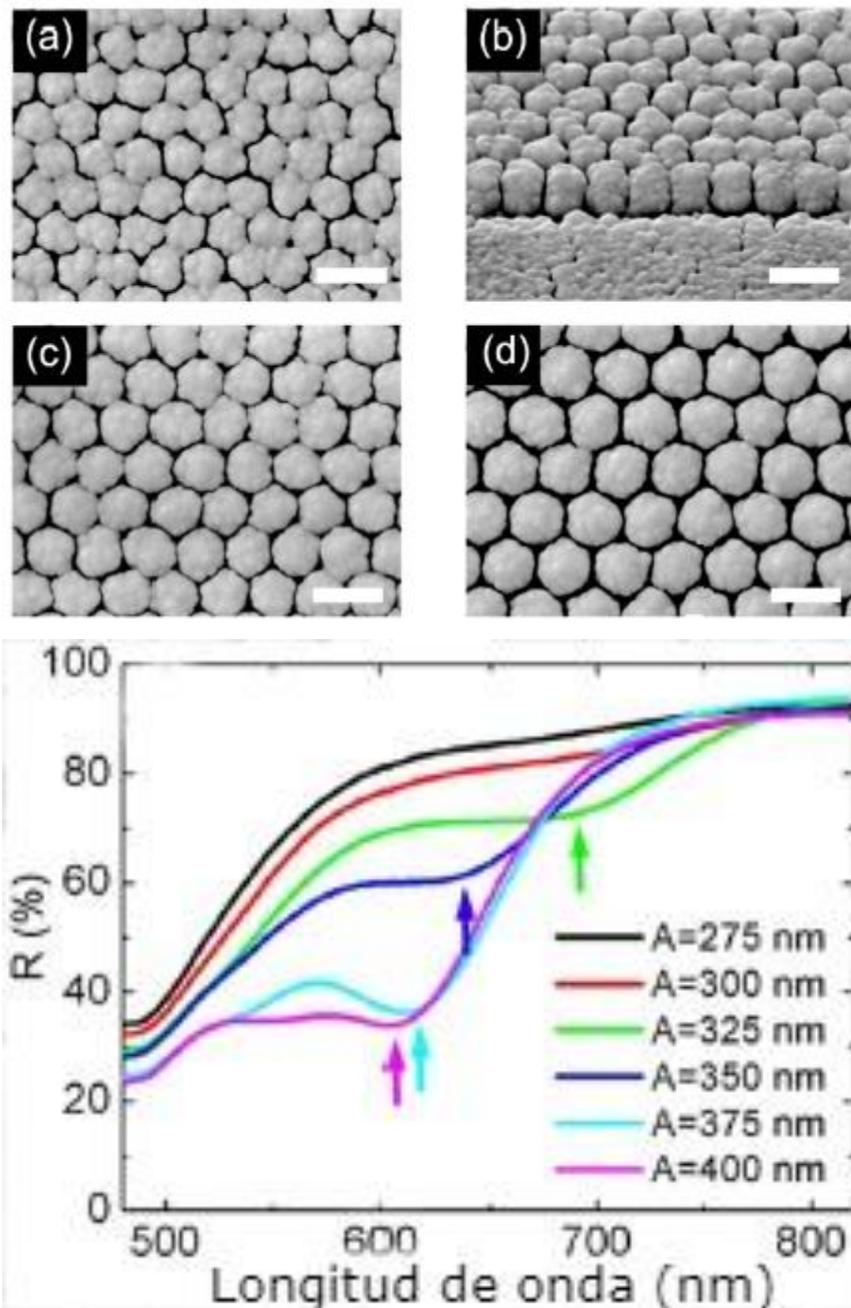


Figura 10. Micrografías de nanovaras con arreglo hexagonal con creciente espaciamiento y su espectro de reflectancia, la barra de escala es de 500 nm, tomado de [23].

# Capítulo 3. Depósitos de oro

En este capítulo se presentan las características y algunos métodos de obtención de depósitos, así como el modelo de crecimiento que sigue el Au al depositarse sobre un sustrato de vidrio y el sistema de control que se utilizó como parámetro para los depósitos, esto para entender qué tipo de depósitos forma el Au.

## 3.1 Deposición

Las películas se utilizan para cambiar alguna de las propiedades del sustrato, como pueden ser su conducción eléctrica, reflectancia, resistencia a la corrosión, entre otras [29]. Estas películas no generan una reacción química con el sustrato, aunque algunos procesos de deposición química requieren una reacción con el sustrato para formar el material a depositar deseado, sin embargo, una vez obtenidas no hay más reacción entre el sustrato y la película [29]. El grosor de las películas puede variar de una capa atómica a algunas micras, mientras que su extensión puede variar dependiendo del sustrato. Según la aplicación que se le quiera dar, las películas pueden ser continuas, discontinuas o percolantes (casi continuas) [29]; así como homogéneas o heterogéneas y ordenadas o aleatorias [30].

La deposición es el proceso a través del cual se genera una película y consiste en 3 pasos [30]:

1. Síntesis del objetivo (material del que se quiere hacer la película).
2. Transporte del objetivo al sustrato.
3. Deposición en el sustrato y crecimiento de la película.

Estos pasos no tienen que llevarse a cabo en ese orden o incluso puede llevarse a cabo más de un paso a la vez; dependiendo de esto se pueden clasificar en diferentes tipos de deposición [30]. Una de las mayores clasificaciones son los depósitos de vapor físico y vapor

químico (PVD y CVD respectivamente, por sus siglas en inglés), y su diferencia radica en que los PVD tienen una fuente de energía física para lograr el transporte del objetivo al sustrato, mientras que los CVD usan 1 o más precursores volátiles que reaccionan químicamente en la superficie del sustrato para crear el material objetivo al mismo tiempo que se forma la película [30].

Algunos PVD son [30]:

- Evaporación térmica.
- Bombardeo iónico (Sputtering).
- Ablación láser.

En el caso de la evaporación térmica el origen de la energía física para la evaporación es una resistencia eléctrica. El proceso se lleva a cabo al alto vacío para reducir la temperatura de ebullición, así como aumentar el camino libre medio de las partículas del objetivo que son expulsadas, es por esto que viajan en línea recta hacia el sustrato [30].

Tanto la técnica de Sputtering como la ablación láser y la evaporación térmica pueden ser usadas para la formación de películas semicontinuas, la evaporación térmica tiene un menor precio que la técnica de Sputtering, y tiene una mayor cobertura de área a depositar que la ablación láser, pero carece de un método de control confiable. En el caso del Sputtering la uniformidad de su depósito vuelve al tiempo un buen parámetro de control, mientras que la ablación láser puede usar el número y longitud de pulsos de láser como parámetro de control. Debido a la falta de parámetro de control confiable, la evaporación térmica generalmente se acopla con algún método de control *in situ* como son la elipsometría o el uso de una balanza de cuarzo, sin embargo, estos son equipos cuyos costos pueden ser elevados.

## 3.2 Modelos de crecimiento

En la formación de películas existen 3 modelos de crecimiento principales y cuentan con 2 etapas, para determinar cuál será el modelo de crecimiento, los parámetros a considerar son: material a depositar, tasa de deposición, energía cinética en la superficie, tipo de sustrato, impurezas, cristalinidad y orientación [30].

Las etapas de la deposición son:

- Nucleación: es la fase de transición en la que los átomos del material objetivo, que viajan en estado gaseoso o líquido, al llegar a la superficie del sustrato generan la suficiente presión de vapor para coalescer y formar “clusters” lo suficientemente estables para que tengan una mayor probabilidad de crecer que de disociarse [30].
- Crecimiento: es el proceso de adición de nuevos átomos del material objetivo que llegan a los “clusters” ya formados para aumentar su tamaño, eventualmente estos “clusters” colindan entre sí y coalescen para formar películas continuas [30]. Los subprocesos que se llevan a cabo para el crecimiento de los “clusters” son [30]:
  - Al llegar a la superficie del sustrato los átomos del material objetivo se equilibran térmicamente con el mismo.
  - Una vez equilibrados comienzan el proceso de difusión en el cual interactúan con otros átomos del material objetivo o se desorben.
  - A condiciones favorables de temperatura la interacción de los átomos del material objetivo provoca la adición de nuevos átomos a los “clusters” ya formados, aumentando el tamaño de los mismos.

Los modelos de crecimiento son:

- Crecimiento en 3D o Volmer-Weber: genera “clusters” en forma de islas en 3D que van creciendo de tamaño en todas direcciones hasta formar una película continua, este comportamiento se muestra en la Figura 11. Este modelo de crecimiento se da debido a que la afinidad entre los átomos del material objetivo es mayor a la afinidad que tienen con el sustrato [30].
- Crecimiento en 2D capa por capa o Frank-van de Merwe: genera islas que solo crecen en 2D, formando una capa delgada que cubre la superficie del sustrato, una vez formada esta capa se empieza a formar una nueva sobre la primera siguiendo el mismo procedimiento, aumentando así el grosor de la película. En este caso la afinidad entre los átomos del material objetivo es igual o menor a la afinidad con el sustrato [30].
- Crecimiento Stranski y Krastanow: es una combinación de los 2 modelos anteriores, en el cual primero se da la formación de capa por capa y después de algunas capas, estas se vuelven energéticamente desfavorables por lo que se da la formación de islas 3D sobre las capas ya formadas [30].

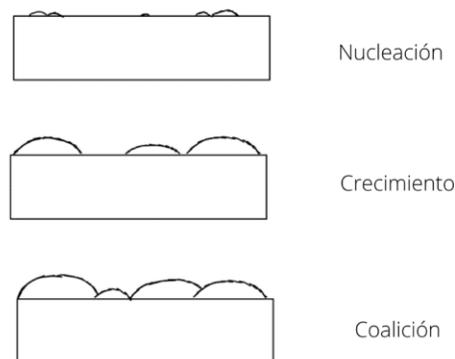


Figura 11. Crecimiento de películas de Au de acuerdo al modelo de crecimiento 3D, adaptada de [30]

El tipo de modelo de crecimiento se da durante la etapa de crecimiento, donde para el crecimiento 2D todos los átomos se acomodan por difusión, mientras que para el modelo 3D además del acomodo por difusión también hay capturas directas de los átomos por los “clusters” ya formados, lo que provoca su crecimiento en todas direcciones [30], un esquema de este crecimiento se muestra en la Figura 12.

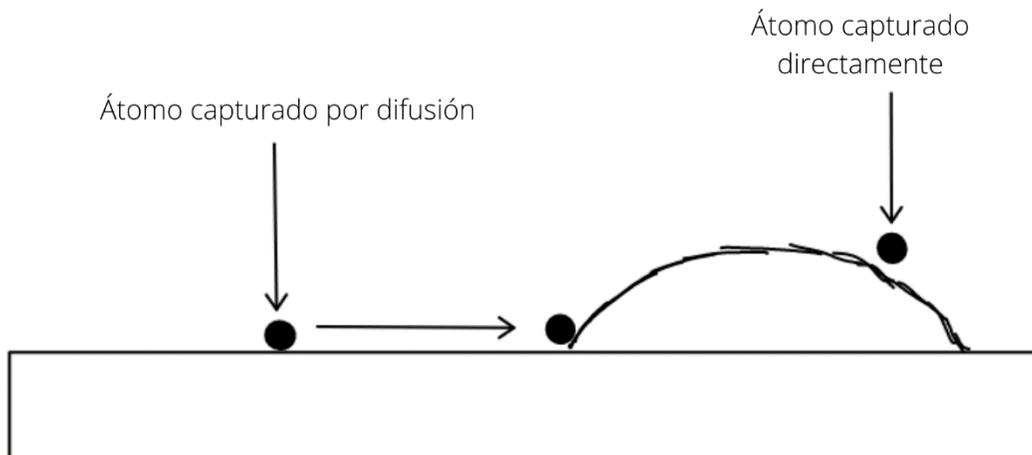


Figura 12. Acomodo de las partículas del material objetivo al llegar al sustrato e interactuar con los “clusters”, adaptada de [30].

Es importante mencionar que si la tasa de evaporación es alta y/o la temperatura de la deposición es baja la película formada resultará amorfa, debido a que los procesos de difusión no se llevaran a cabo a tiempo antes de que los átomos que se intentan difundir queden enterrados bajo los nuevos átomos que llegan al sustrato, sin embargo, los metales tienen una alta difusividad comparados con otros materiales, por lo que es difícil que este sea el caso para películas metálicas [30].

Para el caso de la evaporación térmica de Au en sustratos de vidrio, el modelo de crecimiento es el 3D. Los principales parámetros que controla el depósito son la energía

cinética y la tasa de deposición, ambos determinados por la temperatura de la fuente de evaporación [30].

### 3.3 Percolación

En el modelo de crecimiento 3D, cuando las partículas están a punto de colindar se presenta un estado especial del sistema conocido como percolación, en este estado los cambios de una propiedad del sistema (resistencia eléctrica, por ejemplo) pueden ser de varias magnitudes, por ejemplo, en un sustrato de vidrio con depósito de Au la resistencia eléctrica total va a ser prácticamente la del vidrio, sin embargo, la deposición de partículas de Au empieza a generar caminos de conducción [31]. En el punto en el que se empiezan a completar estos caminos la resistencia eléctrica total va a disminuir varios ordenes de magnitud conforme más Au se deposite y forme más caminos de conducción, hasta que exista gran cantidad de caminos formados y la resistencia eléctrica total sea prácticamente la del Au. A este comportamiento se le conoce como percolación eléctrica, y el sistema que lo sufre pasa de un comportamiento aislante a uno conductor. La Figura 13 muestra una gráfica de este comportamiento.

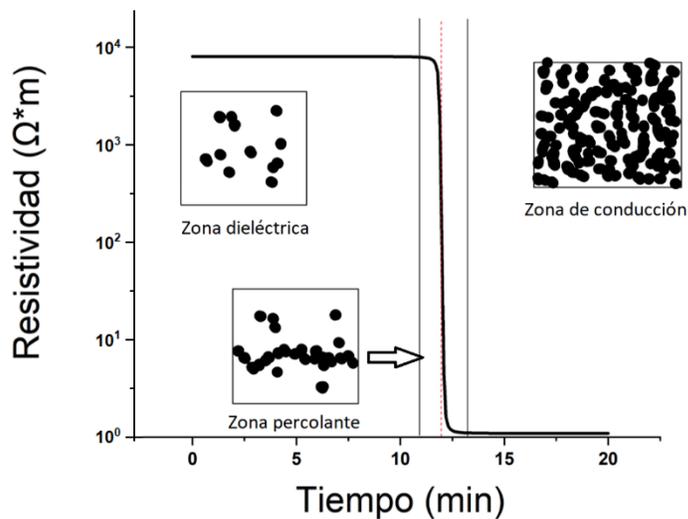


Figura 13. Gráfica de la resistencia eléctrica contra el tiempo de deposición donde el sustrato es un material dieléctrico y el depósito uno conductor.

Así como las propiedades eléctricas son modificadas en el proceso arriba descrito, las propiedades ópticas también se ven afectadas durante la percolación [32], en esta zona se pueden dar efectos de interacción entre partículas que afectan la transmitancia de la muestra, como lo son las Interferencias de Fano.

Algunas de las aplicaciones de la teoría de percolación, además de describir el comportamiento eléctrico mencionado anteriormente, son el análisis de caminos óptimos, procesos epidémicos y de inmunización e incluso nano imanes.

# Capítulo 4. Desarrollo experimental y teórico

En este capítulo se describen los detalles experimentales de la deposición y la adquisición de los espectros de transmitancia, como las condiciones de evaporación, el parámetro de control utilizado, entre otros. También se describen los modelos teóricos utilizados para la simulación de los espectros de transmitancia en cada uno de los casos, así como el procedimiento numérico para el ajuste de los mismos.

## 4.1 Deposición y espectros de transmitancia

Los depósitos se realizaron por evaporación térmica en un sistema de evaporación T12 de Intercovamex con una campana de vidrio Kurtt Lesker mostrado en la Figura 14, las condiciones de evaporación fueron las siguientes:

- Corriente: 160 A
- Voltaje: 1 V
- Pureza del Au: 99.999%
- Presión de vacío:  $10^{-6}$  Torr
- Contenedor de Molibdeno

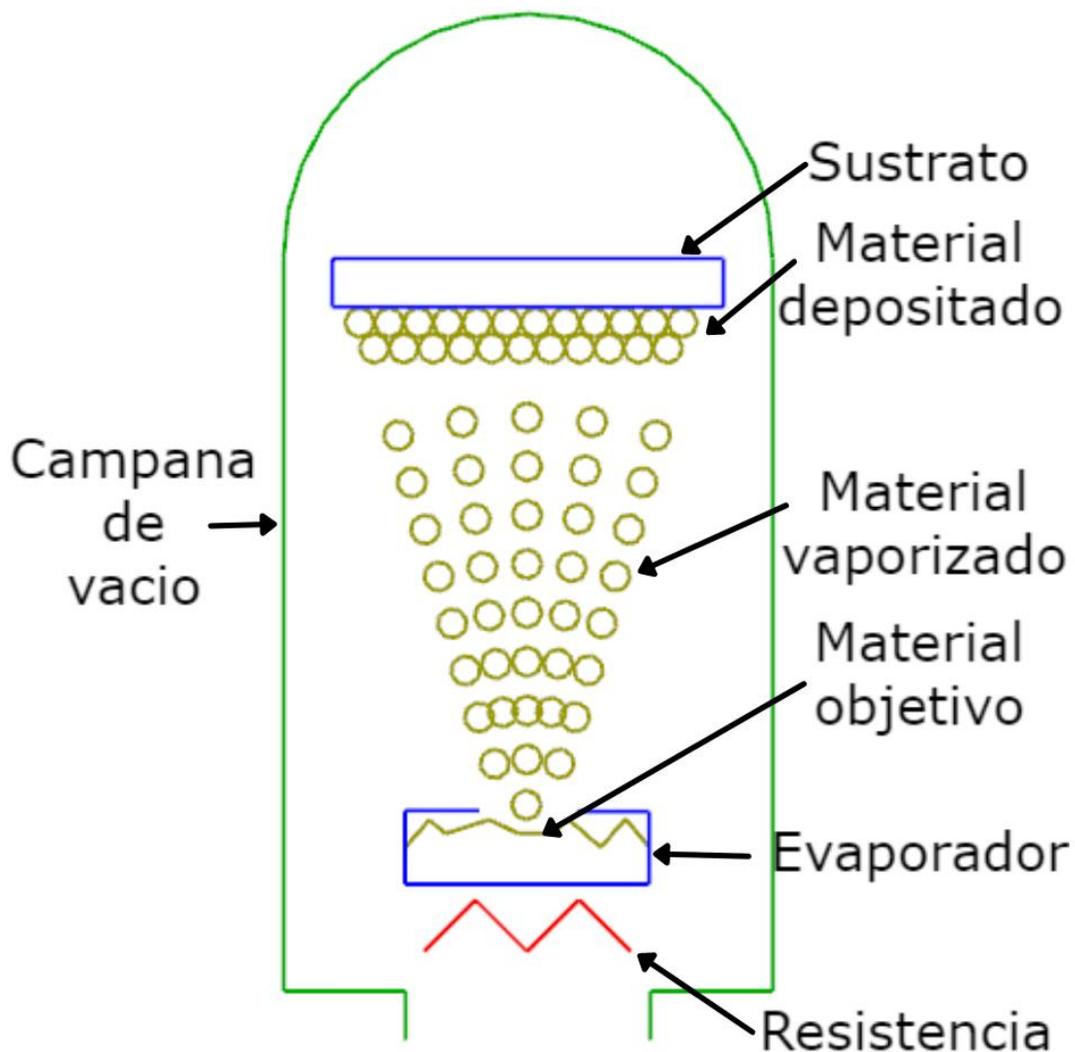


Figura 14. Diagrama del equipo de evaporación térmica.

Como se mencionó en el Capítulo 3 para un mejor control de depósitos la evaporación térmica se acopla con métodos de control *in situ*. En este trabajo se utilizó el monitoreo de la resistencia eléctrica de un sistema de referencia como método de control del depósito. El sistema de referencia consistió de un sustrato de vidrio con depósito de partículas de Au en una condición de percolación, el cual fue introducido en la cámara de evaporación junto con las muestras. Debido a la condición de percolación su resistencia eléctrica varía notablemente con la cantidad de material depositado, por ello se utilizó este método en lugar del tiempo de evaporación, donde a mayor  $\Delta R$  mayor cantidad de depósito. Las

muestras se nombraron respecto al  $\Delta R$ , donde cada una tiene mayor  $\Delta R$  que la muestra anterior. Las fotografías de las muestras obtenidas se muestran en la Figura 15 y sus respectivos  $\Delta R$  y tiempos de evaporación se muestran en la Tabla 1.

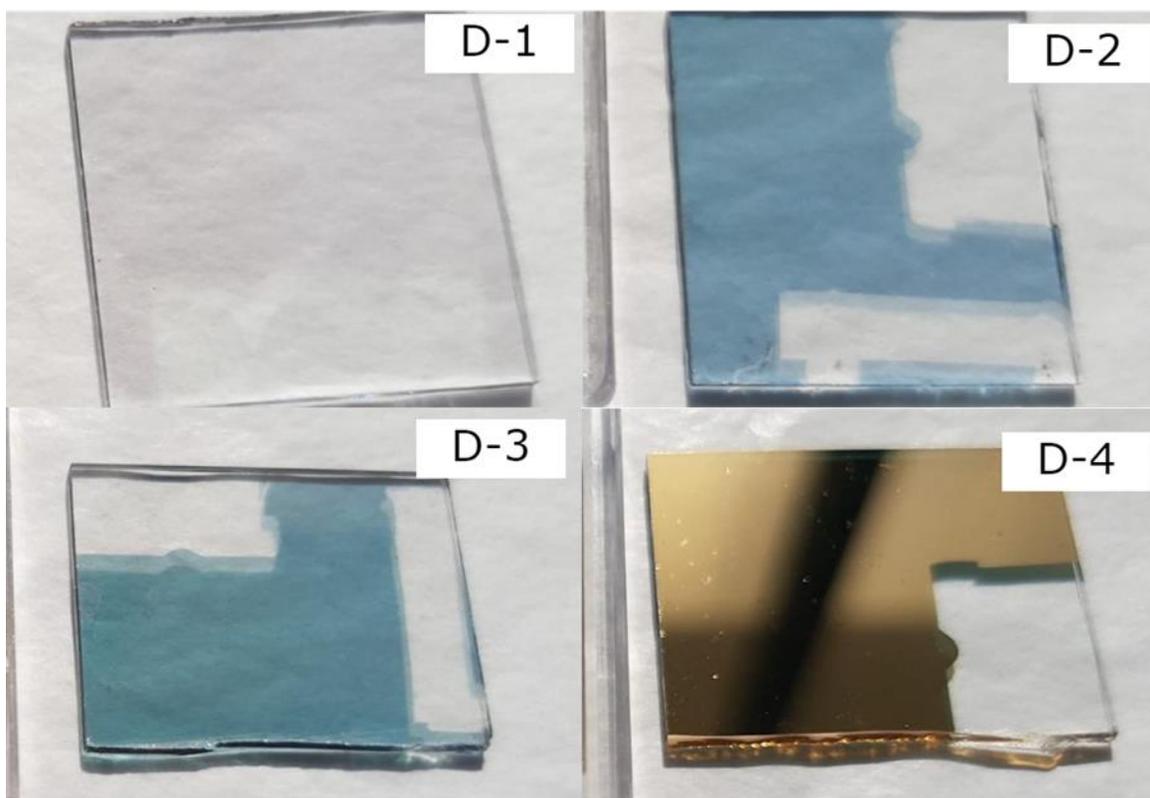


Figura 15. Fotografías de las muestras de las cuales se obtuvo y analizó su espectro de transmitancia.

Muestra	$\Delta R$ ( $\Omega$ )	Tiempo (s)
D-1	72	40
D-2	112	158
D-3	160	206
D-4	198	605

Tabla 1. Nombre,  $\Delta R$  y tiempo de deposición de las muestras.

La resistencia eléctrica del sistema de referencia se monitoreó y graficó para cada muestra, la Figura 16 muestra la gráfica de resistencia eléctrica contra tiempo de deposición del

sistema de referencia usado para el control del depósito de la muestra D-1. Esta gráfica presenta un cambio en la resistencia eléctrica una vez que partículas de Au se comienzan a depositar en ella. El tiempo 0 es cuando se enciende la resistencia para iniciar el proceso de evaporación térmica, por lo que hay un tiempo de espera hasta que el calor es suficiente para iniciar la evaporación del Au. Cuando el Au absorbe el calor suficiente, se evapora y viaja a los sustratos limpios y al sistema de referencia donde se empieza a depositar, lo que provoca la caída de resistencia eléctrica en el sistema de referencia. Al momento de apagar la fuente, la evaporación continúa y por lo tanto la resistencia eléctrica continúa disminuyendo, esto produce la curva menos pronunciada en la parte inferior de la gráfica, ya que la cantidad de depósito va disminuyendo progresivamente. Es de suma importancia tener en cuenta que la deposición continúa por unos segundos más ya que si se apaga la fuente justo al  $\Delta R$  deseado esta continuara y resultara un  $\Delta R$  mayor.

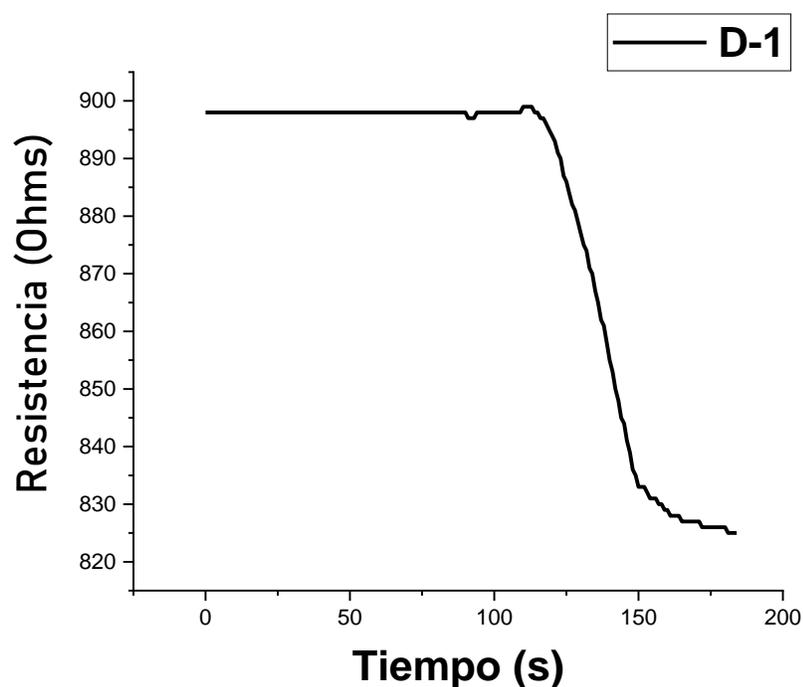


Figura 16. Gráfica de resistencia eléctrica contra tiempo de la muestra D-1.

La obtención de los espectros de transmitancia se realizó usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR modelo Cary 5000, la caracterización se llevó a cabo en ángulo normal a la muestra con un intervalo de 300 a 900 nm. Las micrografías de las muestras se obtuvieron usando un equipo JSM7401F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope.

## 4.2 Modelo de esfera metálica homogénea en un medio homogéneo

Este modelo considera la interacción de partículas esféricas homogéneas embebidas en un medio homogéneo no absorbente, y utilizando una aproximación electroestática como la mencionada en el Capítulo 1, donde las dimensiones de la esfera metálica son mucho menores que la longitud de onda de la OEM incidente. Cuando las ondas interactúan con la partícula generan un momento dipolar dentro de la misma debido al desplazamiento de los electrones de conducción por la influencia del campo eléctrico, la magnitud de este dipolo es proporcional a la magnitud del campo eléctrico. Este momento dipolar a su vez genera una polarización en la partícula, lo que permite ver a la partícula como un dipolo puntual, según la ecuación ( 8 ) del Capítulo 1,  $P=4\pi a^3 \frac{\epsilon(\omega)-\epsilon_d}{\epsilon(\omega)+2\epsilon_d} [1]$ .

Este dipolo induce absorción y esparcimiento de las OEM que interactúan con él y, cuando la polarización se encuentra en la condición de Fröhlich, estos efectos aumentan su eficiencia [1]. Como se revisó en el Capítulo 1 la condición de Fröhlich se da cuando la parte real de  $\epsilon(\omega)$  es igual a  $-2\epsilon_d$ , esta condición genera un aumento de los campos en el interior de la partícula, así como los del dipolo, provocando el aumento en la eficiencia de la absorción y esparcimiento de las OEM [1].

Combinando las ecuaciones ( 9 ), ( 10 ) y ( 11 ) del Capítulo 1 y tomando la longitud de onda como variable independiente obtenemos [5]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 a^3 \epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega)+2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (17)$$

Los principales parámetros para la condición de resonancia son  $\epsilon(\omega)$  y  $\epsilon_d$ , esto indica que un cambio en la función dieléctrica del medio homogéneo generará un corrimiento del LSPR, y que el tamaño de partícula es un factor de escalamiento cúbico de la sección transversal de extinción [1].

Adicionalmente, al ser un factor de escalamiento el tamaño de la partícula, es el factor que dicta si es posible realizar la aproximación cuasi estática, ya que al superar cierto tamaño las partículas presentarán efectos de retardamiento. Dichos efectos no son considerados en esta aproximación. El límite en el cual se puede ocupar este modelo esta dado por [5]:

$$\frac{2\pi\epsilon_d^{1/2}}{\lambda} a \ll 1 \quad (18)$$

### 4.3 Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer contempla que al penetrar un material la intensidad de las OEM decae exponencialmente en función del coeficiente de absorción y la profundidad de penetración. Esta está descrita de acuerdo a:

$$T=(1-R)e^{-\alpha l} \quad (19)$$

Donde T es la transmitancia, l es el grosor de la película y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción se relaciona con la función dieléctrica según [13]:

$$\alpha = \frac{2\pi\epsilon_2(\lambda)}{\lambda n} \quad (20)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda y n es el índice de refracción en función de la longitud de onda.

La parte imaginaria de la función dieléctrica también se puede obtener en función del índice de refracción complejo, según la siguiente expresión [13]:

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (21)$$

Como se observa de la ecuación anterior, este consiste de n y k, donde n describe la velocidad de fase, y por lo tanto la refracción, de las OEM al atravesar el material, mientras que k describe la atenuación de estas debido a la absorción de las mismas por procesos de dispersión de energía de los electrones [13]. Además de este decaimiento al penetrar el material, los metales presentan una alta reflectancia en el espectro visible debido a que al

interactuar con los metales el gas de electrones puede seguir casi completamente las OEM que inciden en él y así reflejarlas casi en su totalidad, siempre y cuando la frecuencia de estas sea menor a la frecuencia del plasmón. Un metal generalmente refleja más del 90% de las OEM que recibe, aun así estas OEM pueden penetrar unos nm antes de ser reflejadas [13]. La reflectancia depende del índice de refracción complejo según la ecuación [13]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (22)$$

De esta ecuación se puede apreciar que las OEM reflejadas también presentan una pérdida de intensidad debido a la absorción de los metales, ya que hay longitudes de onda que son preferentemente absorbidas y otras que son preferentemente reflejadas, en el caso del Au las OEM que corresponden al color azul son absorbidas mientras que el resto son reflejadas, es esto lo que le proporciona su típico color amarillo.

## 4.4 Modelo de Amortiguamiento de Interfase

### Química

Como se revisó en el Capítulo 2 el Amortiguamiento de Interfase Química es un fenómeno que se da debido a que el camino libre medio de los electrones es menor en la superficie de la partícula. Conforme el tamaño de partícula disminuye la proporción de la superficie respecto al volumen aumenta, por lo que los efectos que se llevan a cabo en la superficie son los que rigen el comportamiento de las partículas. La disminución del camino libre medio genera mayor cantidad de choques elásticos entre los electrones del gas de electrones, esto afecta las condiciones de resonancia de la polarización, lo que provoca que la condición de resonancia se de a diferente longitud de onda. Para poder simular estos efectos es necesario que el modelo considere de manera separada las contribuciones de los electrones ligados y los libres del gas de electrones de manera que [33]:

$$\epsilon_{\text{total}}(\omega) = \epsilon_{\text{ligados}}(\omega) + \epsilon_{\text{libres}}(\omega, a) \quad (23)$$

Donde  $\epsilon_{\text{total}}(\omega)$  es la función dieléctrica del Au,  $\epsilon_{\text{ligados}}(\omega)$  es la contribución a la función dieléctrica por parte de los electrones ligados y  $\epsilon_{\text{libres}}(\omega, a)$  es la contribución a la función dieléctrica por parte de los electrones libres, la cual está en función de la frecuencia y del tamaño de partícula.

La contribución de los electrones libres se ve afectada en su constante de amortiguamiento en función del tamaño de la partícula, de acuerdo con las referencias [33], [34]:

$$\epsilon_{\text{libres}}(\omega, a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma + i\gamma(a))} \quad (24)$$

$$\gamma(a) = \gamma + \frac{v_F}{L} \quad (25)$$

$$L = a \quad (26)$$

Donde  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento para el metal "bulk",  $\gamma(a)$  es la constante de amortiguamiento para el metal en función del tamaño,  $a$  es el tamaño de partícula,  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $L$  es el camino libre medio.

Para calcular el coeficiente de absorción se requiere utilizar  $\epsilon_{2\text{libres}}(\omega, a)$ , para esto obtenemos la parte imaginaria de la ecuación (24):

$$\epsilon_{2\text{libres}}(\omega, a) = \frac{\omega_p^2 (\gamma + \gamma(a))}{\omega (\omega^2 + (\gamma + \gamma(a))^2)} \quad (27)$$

Una vez obtenida la contribución de los electrones libres en función del tamaño de partícula es necesario obtener la contribución de los electrones ligados, para esto se requiere la contribución de los electrones libres  $\epsilon_2(\omega)$ , sin considerar el efecto del tamaño, de la ecuación

(4) del Capítulo 1,  $\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$  y reordenar la ecuación (23):

$$\epsilon_{2\text{ligados}}(\omega) = \epsilon_{2\text{bulk}}(\omega) - \epsilon_{2\text{libres}}(\omega) \quad (28)$$

De esta manera, sumando las contribuciones de  $\epsilon_{2\text{ligados}}(\omega)$  y  $\epsilon_{2\text{libres}}(\omega,a)$ , se puede obtener el valor total de  $\epsilon_2(\omega,a)$  que se utiliza para obtener el coeficiente de absorción de la ecuación (20) del Capítulo 1.

## 4.5 Interferencias Fano

En la espectroscopía atómica la interferencia entre transiciones discretas con estados continuos de fondo generan una asimetría en un comportamiento que de otra forma sería Lorentziano, este efecto fue descrito por Fano en 1961 [35] y se nombraron como interferencias Fano en su honor. Actualmente se sabe que a pesar de que estas resonancias se encontraron en espectroscopía atómica muchos otros fenómenos pueden presentar este comportamiento, el cual está dado según [36]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} - 1 \quad (29)$$

$$\epsilon(E) = \frac{E-E_r}{0.5\Gamma_E} \quad (30)$$

Donde  $\frac{\sigma}{\sigma_0}$  es la sección transversal de esparcimiento,  $q$  es el parámetro de Fano,  $\epsilon(E)$  es la energía normalizada,  $E$  es la energía,  $E_r$  es la energía resonante a la cual la forma Lorentziana presenta su máximo y  $\Gamma_E$  el total del ancho de banda a la mitad de su máximo (FWMH, por sus siglas en inglés) de la forma Lorentziana.

El valor de  $q$  genera la asimetría de la forma Lorentziana, y hacia donde se incline esta dependerá del signo de  $q$  como se muestra en la Figura 17.

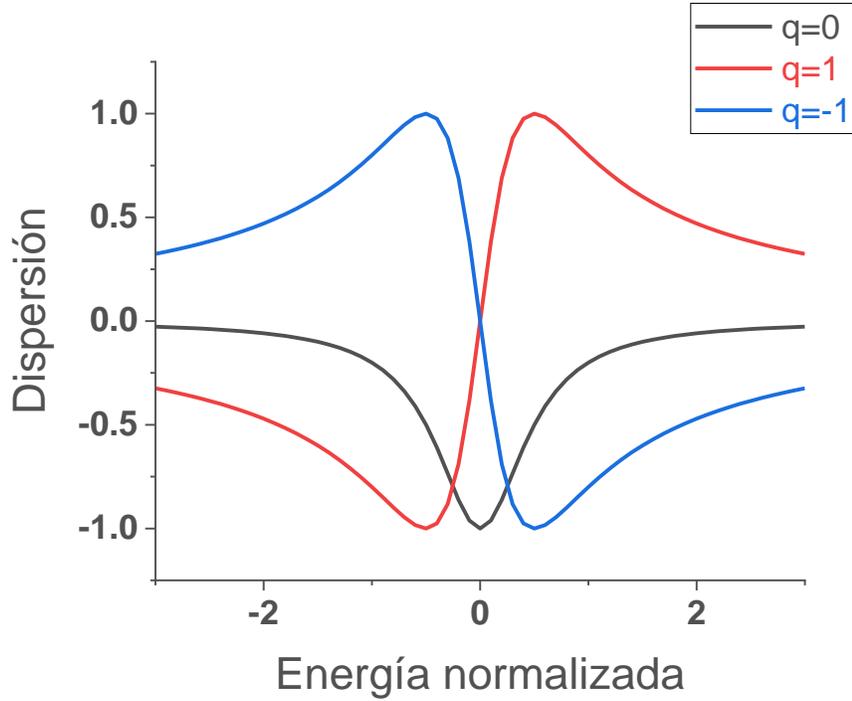


Figura 17. Esparcimiento contra energía normalizada con diferentes parámetros de Fano.

Las ecuaciones ( 29 ) y ( 30 ) se pueden modificar para obtenerse en función de la longitud de onda según [36]:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0(q^2 - 1) \left( \frac{1}{1+z^2} \right) + 2\sigma_0 q \left( \frac{z}{1+z^2} \right) \quad (31)$$

$$z(\lambda) = \frac{\lambda - \lambda_r}{0.5\Gamma_\lambda} \quad (32)$$

Donde  $\sigma(\lambda)$  es el esparcimiento en función de la longitud de onda,  $\sigma_0$  es un parámetro de escalamiento y  $z(\lambda)$  es longitud de onda normalizada, análoga a la energía normalizada.

Para el caso de una película semicontinua para cierta cantidad de área cubierta por el metal el LSP y el SPP pueden existir simultáneamente, si las resonancias de estos se encuentran en la misma zona del espectro la interferencia entre ellos puede generar interferencias Fano [37].

## 4.6 Iteración numérica

Debido a que para cada muestra se utilizó un modelo teórico diferente el proceso de iteración varía ligeramente entre ellas, sin embargo, la generalidad del proceso es la misma.

Los pasos del proceso fueron:

1. Definir las variables independientes en cada modelo teórico que se pudieran utilizar como parámetros.
2. Buscar en la bibliografía los valores máximo y mínimo reportados para cada parámetro.
3. Realizar una iteración y comparar los resultados de la transmitancia simulada con los del espectro de transmitancia experimental.
4. Si el valor de la simulación está alejado al del espectro experimental cambiar el valor de los parámetros y repetir los pasos anteriores.
5. Si el valor de la simulación es cercano al del espectro experimental se finaliza el proceso y se toman esos valores como correctos.

En la Figura 18 se muestra el diagrama de flujo del proceso de iteración numérica para la muestra D-1.

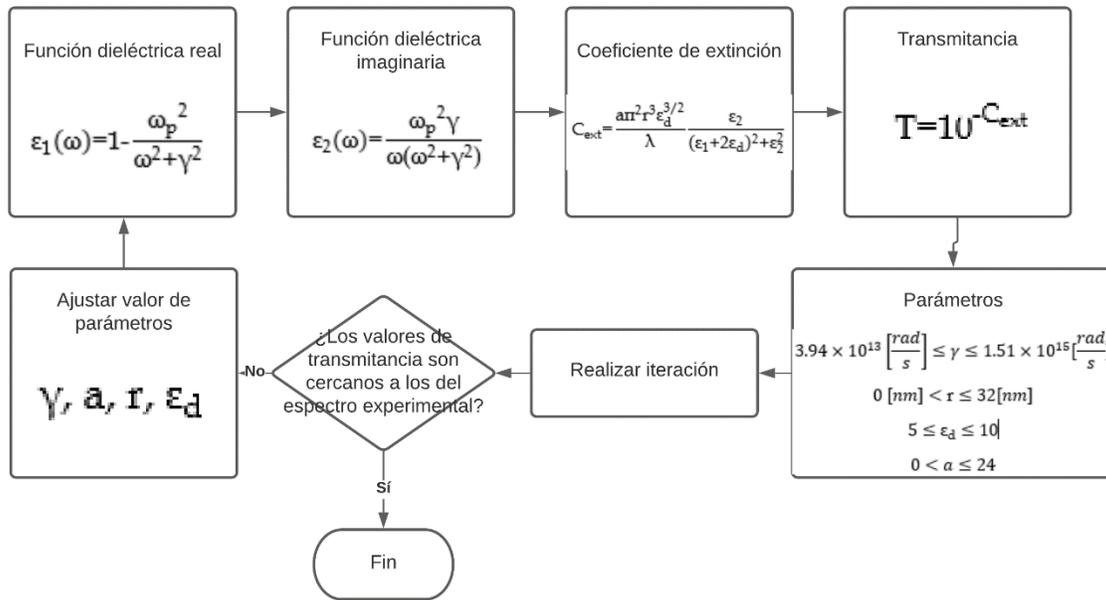


Figura 18. Diagrama de flujo del ajuste numérico para la muestra D-1.

# Capítulo 5. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan las simulaciones y la comparación de los espectros de transmitancia de las muestras D-1, D-2, D-3 y D-4, así como la discusión de la interacción entre las OEM y los depósitos de las muestras basados en el modelo teórico que se utilizó para su simulación, para reproducir los espectros experimentales. Los espectros de transmitancia se presentan en la Figura 19.

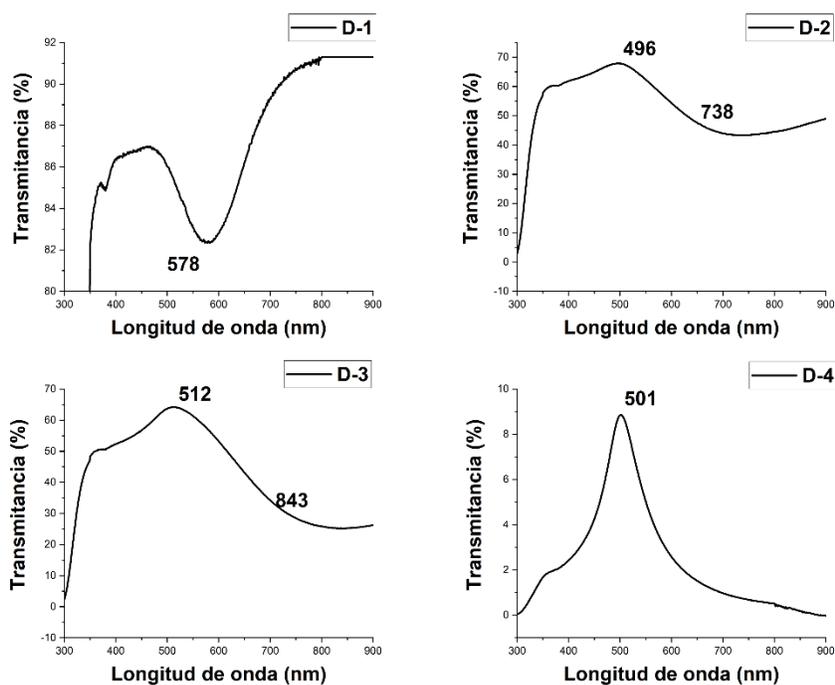


Figura 19. Espectros de transmitancia experimental de las muestras obtenidas por la técnica de evaporación térmica.

En las gráficas siguientes la transmitancia se visualiza normalizada del 0 al 1, donde 1 es el 100% de transmitancia.

## 5.1 Muestra D-1

La muestra D-1 fue la muestra con menor cantidad de Au depositado, su fotografía se puede ver en la Figura 20 y su micrografía en la Figura 21.

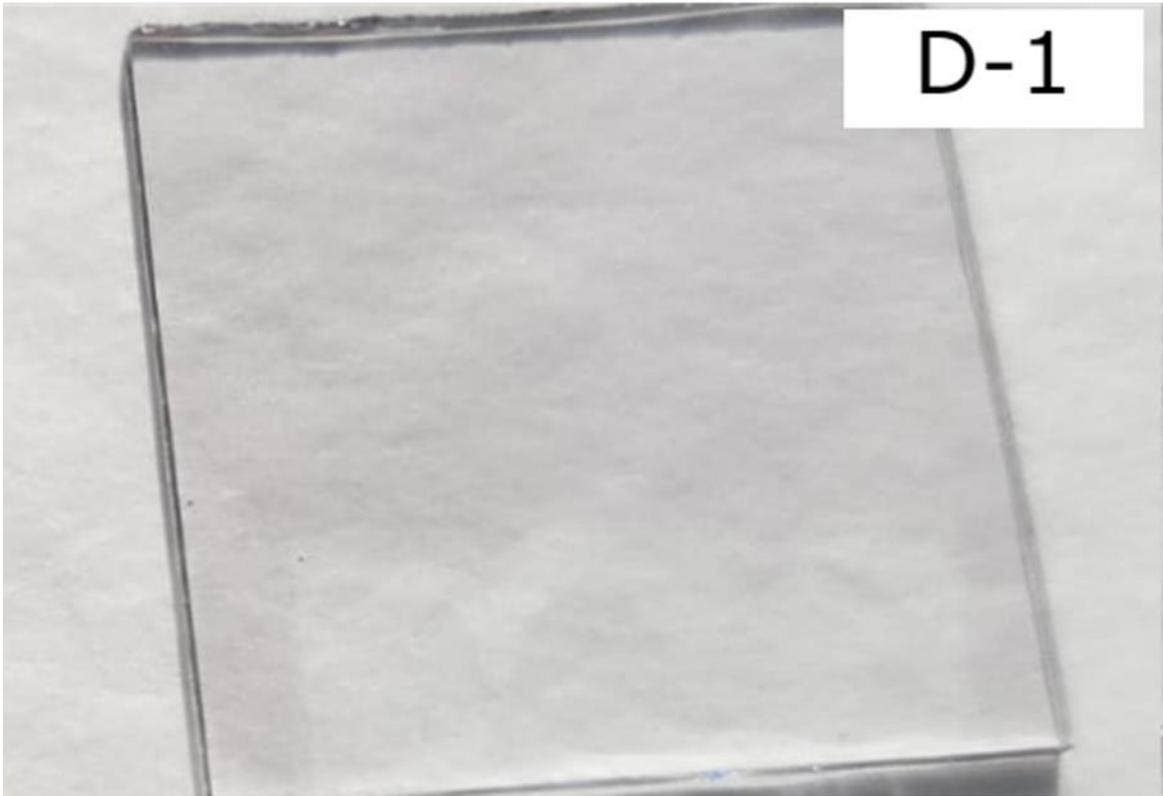


Figura 20. Fotografía de la muestra D-1 ( $\Delta R = 72\Omega$ ), el depósito de Au se percibe un poco más oscuro que el vidrio.

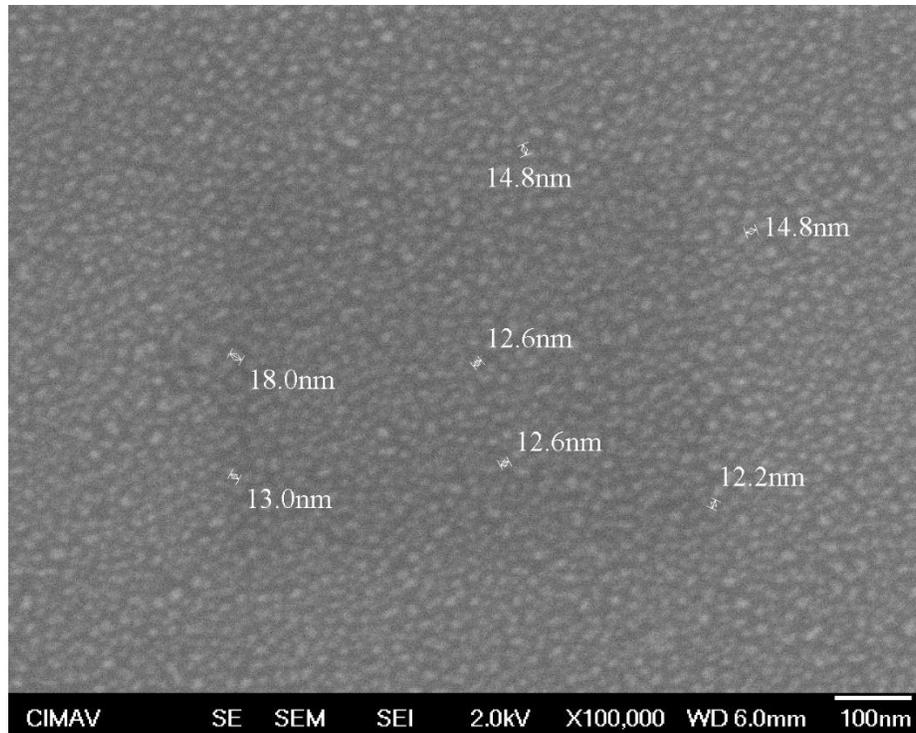


Figura 21. Micrografía de la muestra D-1 obtenida con SEM, los parámetros usados se observan en la misma.

En la Figura 21 se pueden observar que el depósito consta de partículas individuales, con un tamaño aproximado de entre 12 nm y 18 nm. La forma del perfil de estas partículas es aproximadamente circular y existe una distribución aparentemente homogénea de las mismas. Este tipo de partículas se forman cuando el crecimiento de los depósitos es de tipo Volmer-Weber (3D).

El espectro de la muestra D-1 presenta un mínimo local de la transmitancia centrado en 578 nm, este tipo de espectro se puede encontrar en el modelo de esfera metálica homogénea en un medio homogéneo. Debido a que la frecuencia natural del gas de electrones de las partículas de Au resuena con la frecuencia de las OEM incidentes aumenta la eficiencia de la absorción y dispersión, provocando el mínimo de transmitancia. La Figura 22 muestra la comparación de la simulación numérica y el espectro experimental.

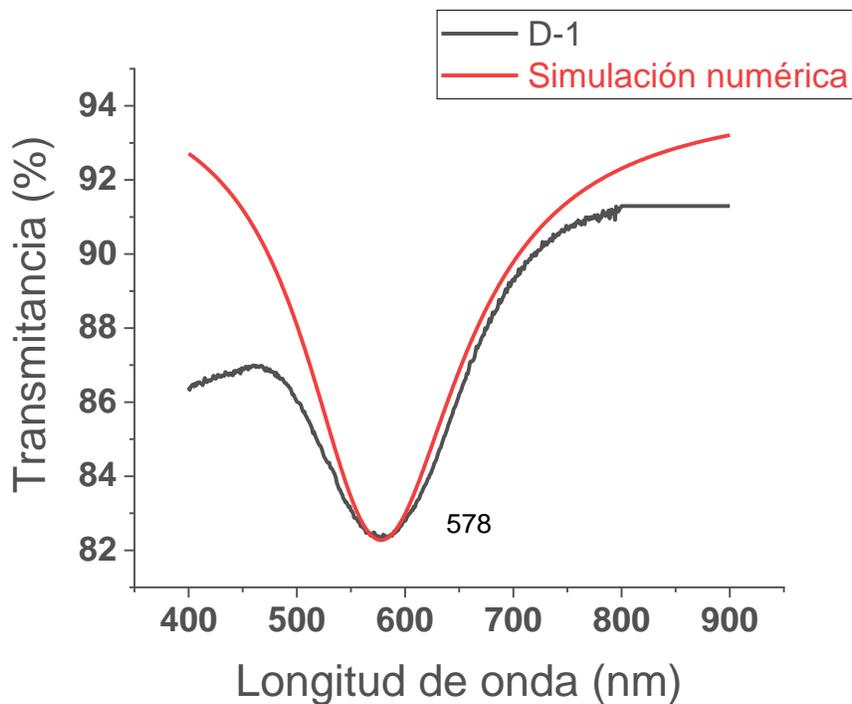


Figura 22. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-1 utilizando el modelo de esfera metálica homogénea en un medio homogéneo.

Debido a que el modelo especifica que estas partículas presentan absorción y esparcimiento de mayor eficiencia, a cierta longitud de onda por la presencia del plasmón superficial, la coherencia de la simulación de este con el espectro experimental sugiere que el depósito soporta el LSP, con una frecuencia resonante a 578 nm.

A partir de los parámetros considerados para la simulación según el modelo, se obtiene que el radio promedio de las partículas es de 3 nm, que se encuentra en el orden de magnitud de los mostrados en la micrografía de la Figura 21, mostrando correlación entre el modelo y las condiciones del depósito. Como se mencionó anteriormente, las ecuaciones (10) y (11) del Capítulo 1 describen como la absorción escala con el cubo del radio de partícula y el esparcimiento con la 6ta potencia de este, debido al radio de 3 nm que contempla el modelo la extinción de la muestra D-1 es dominada por la absorción.

Se atribuye el ensanchamiento del espectro experimental con respecto a la simulación del modelo a la polidispersidad, como se especifica en [38], ya que el modelo teórico considera que todas las partículas tienen el mismo radio, mientras que en la muestra existen partículas de diferentes tamaños, como se puede ver en la Figura 21.

Existe una asimetría antes y después del mínimo de transmitancia en el espectro experimental que no se presenta en la simulación. Como se revisó en el Capítulo 2 el sustrato puede causar un rompimiento de la simetría si la banda de absorción de este se encuentra dentro del espectro en el que el depósito interactúa con las OEM, por lo que se deduce que en el caso del vidrio esta asimetría puede ser causada por este efecto, como se muestra en la Figura 4. Para futuros experimentos se propone utilizar un sustrato que presente su borde de absorción a una longitud de onda más pequeña que el vidrio, un posible candidato es el cuarzo, para que la absorción de este no afecte el espectro del depósito.

Debido a que el modelo simula satisfactoriamente el espectro experimental sin considerar deformaciones de la forma esférica ni efectos de acoplamiento plasmónico entre partículas (este acoplamiento consta de la hibridación de las condiciones de resonancia de los gases de electrones de partículas contiguas, los cuales por su cercanía interactúan electrostáticamente, como se revisó en el Capítulo 2), es razonable asumir que estos efectos son despreciables para las condiciones en las que se encuentra el depósito.

Con  $\epsilon_d=8.3$ , valor utilizado para las simulaciones y  $\lambda= 578$  nm que es donde se da el mínimo de transmitancia de la muestra podemos obtener el límite de dimensiones de las partículas de Au en un sustrato de vidrio que se obtiene cuando la parte izquierda de la ecuación es igual a 1, esto es a aproximadamente 32 nm de radio de la partícula, como se puede ver en la Figura 21 las partículas depositadas tienen radios menores a los 32 nm.

## 5.2 Muestra D-2

La muestra D-2 se puede observar en la Figura 23, el aumento en la abundancia de las partículas de Au, debido al mayor tiempo de depósito, genera un cambio en el color. La micrografía de esta muestra se puede observar en la Figura 24.

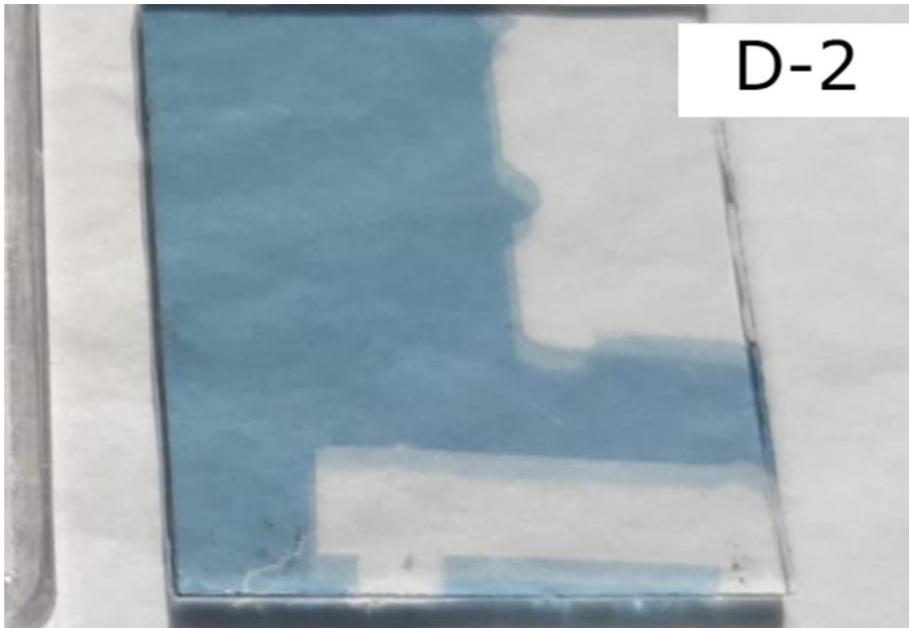


Figura 23. Fotografía de la muestra D-2 ( $\Delta R = 112\Omega$ ), el depósito de Au presenta un color azul.

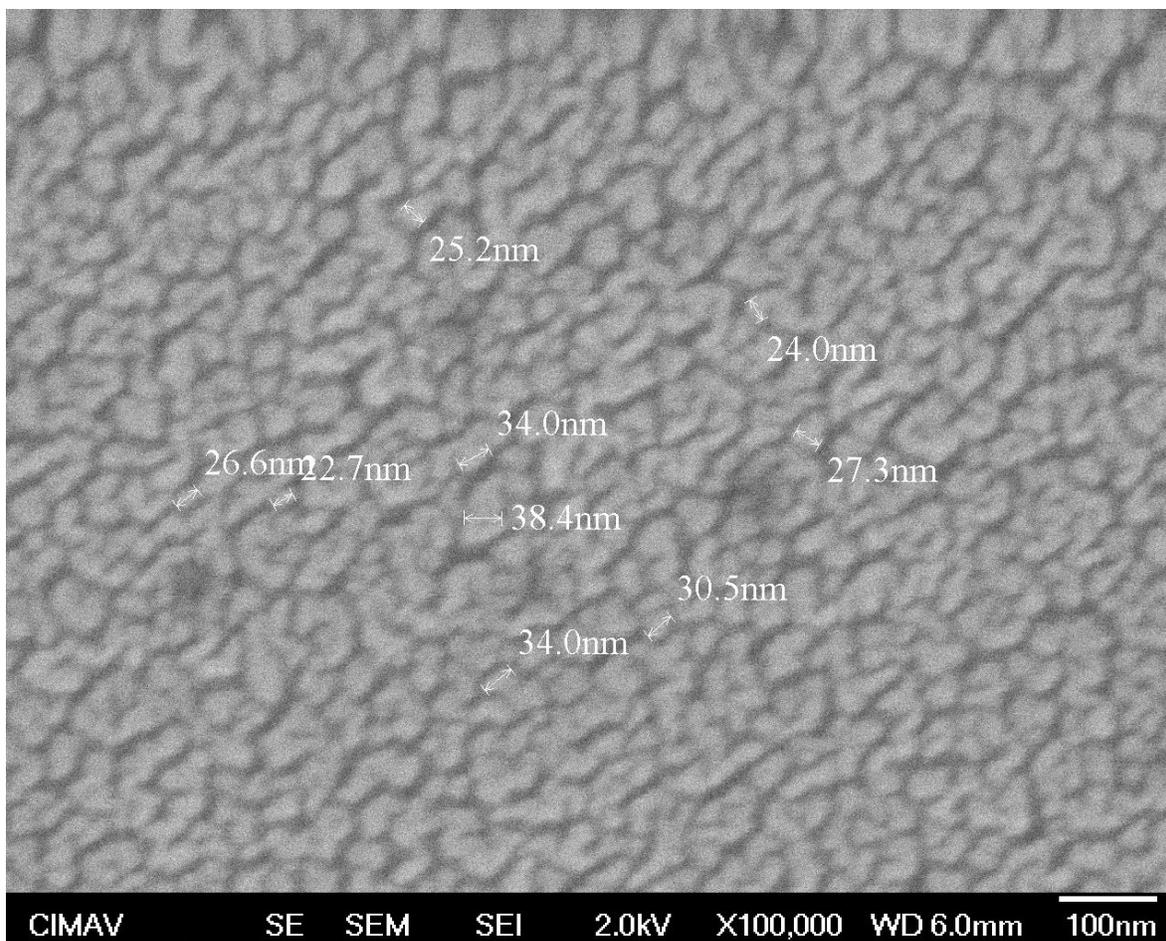


Figura 24. Micrografía de la muestra D-2 obtenida con SEM, los parámetros usados se observan en la misma.

Como se muestra en la Figura 24, la muestra D-2 presenta partículas de mayor tamaño, formas más alargadas y con menor distancia entre ellas, en comparación a la muestra D-1. De acuerdo con la información del Capítulo 2, estos cambios en la morfología provocan un corrimiento hacia el rojo del LSPR, este corrimiento es observable en los espectros de transmitancia. De igual manera, al aumentar la cantidad de material en la película las OEM deben recorrer un camino mayor dentro del material, por lo que el decaimiento de la intensidad aumenta, dando como resultado menor intensidad en la transmitancia.

El espectro de la muestra D-2 presenta un máximo seguido de un mínimo de transmitancia, como puede verse en la Figura 23. Según modelos ya reportados este es un comportamiento parecido al de la transmitancia de una película delgada simulada por la ley de Lambert-Beer

[13]. La parte imaginaria de la función dieléctrica se obtuvo de los valores experimentales del índice de refracción complejo del Au tomados de [39] según la ecuación ( 21 ) del Capítulo 4,  $\epsilon_2(\omega)=2nk$ . La Figura 25 muestra la comparación de la simulación numérica y el espectro experimental.

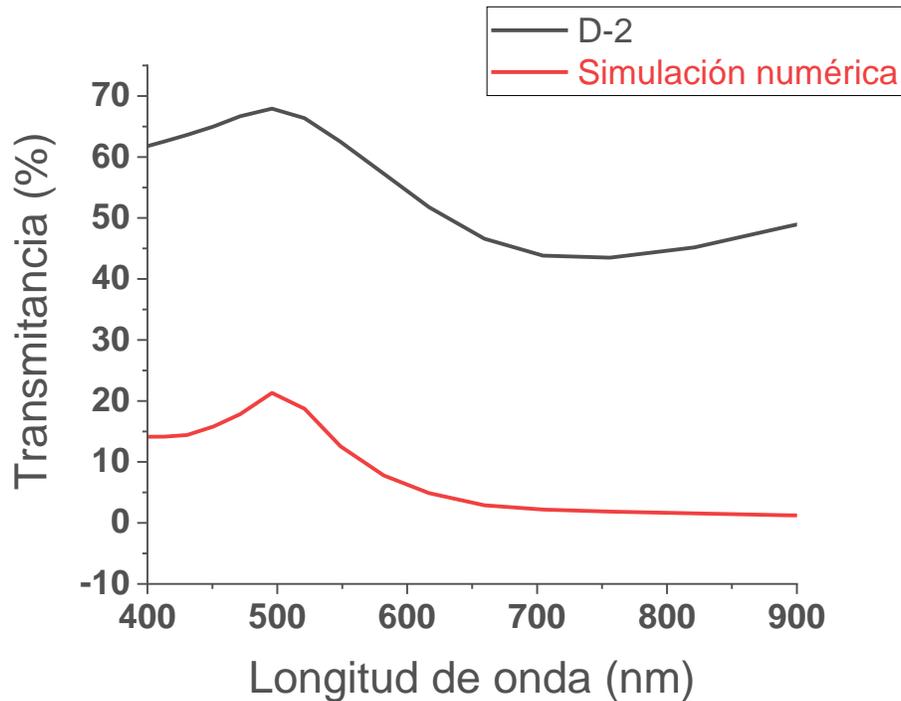


Figura 25. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-2, utilizando la Ley de Lambert-Beer.

Este modelo no simula satisfactoriamente el espectro de transmitancia de la muestra D-2 a pesar de modificar sus parámetros, ya que los valores tan altos de reflectancia reducen la transmitancia significativamente. La reflectancia está dada por el coeficiente de refracción complejo, estos valores son independientes del tamaño, forma y distribución de las partículas, por lo que vuelve imposible utilizar este modelo para simular el espectro experimental.

Para poder alcanzar los valores de transmitancia del espectro experimental se utiliza una versión modificada de la ley de Lambert-Beer donde no se considera la reflectancia:

$$T=e^{-\alpha l} \quad (2)$$

La simulación numérica de este modelo comparado con el espectro experimental se puede apreciar en la Figura 26.

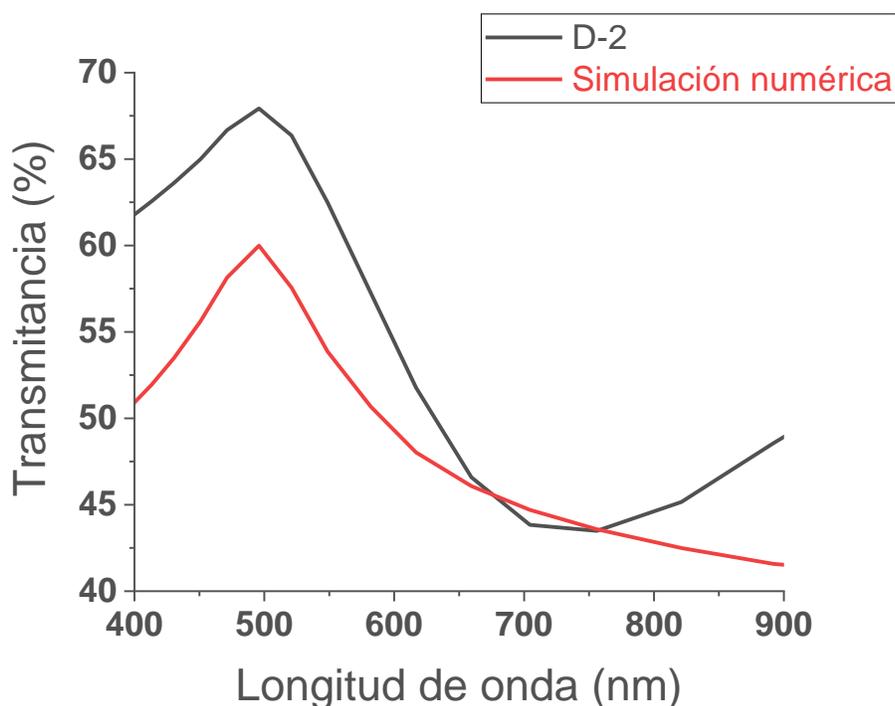


Figura 26. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-2, utilizando la ley de Lambert-Beer modificada sin considerar la reflectancia.

A pesar de las consideraciones la simulación aún no reproduce satisfactoriamente el espectro de la muestra D-2, debido a que, a pesar de considerar el comportamiento óptico de Au a través de la función dieléctrica, de manera similar que con la ley de Lambert-Beer que considera la reflectancia, el espectro simulado depende de los valores del coeficiente de refracción complejo y no tiene parámetros de tamaño, forma o distribución que afecten el comportamiento del mismo. Es por esto que se utilizó el modelo de Amortiguamiento de Interfase Química. En este se sigue ocupando la ley de Lambert-Beer, pero se modifica la constante de amortiguamiento de la función dieléctrica en función del tamaño de las partículas. Esto afecta la frecuencia natural del gas de electrones de las partículas de Au, lo que produce que la resonancia con las OEM incidentes se de a diferente longitud de onda que en la muestra anterior. La comparación de la simulación numérica y el espectro

experimental se puede observar en la Figura 27. Este modelo simula satisfactoriamente el espectro de transmitancia de la muestra D-2.

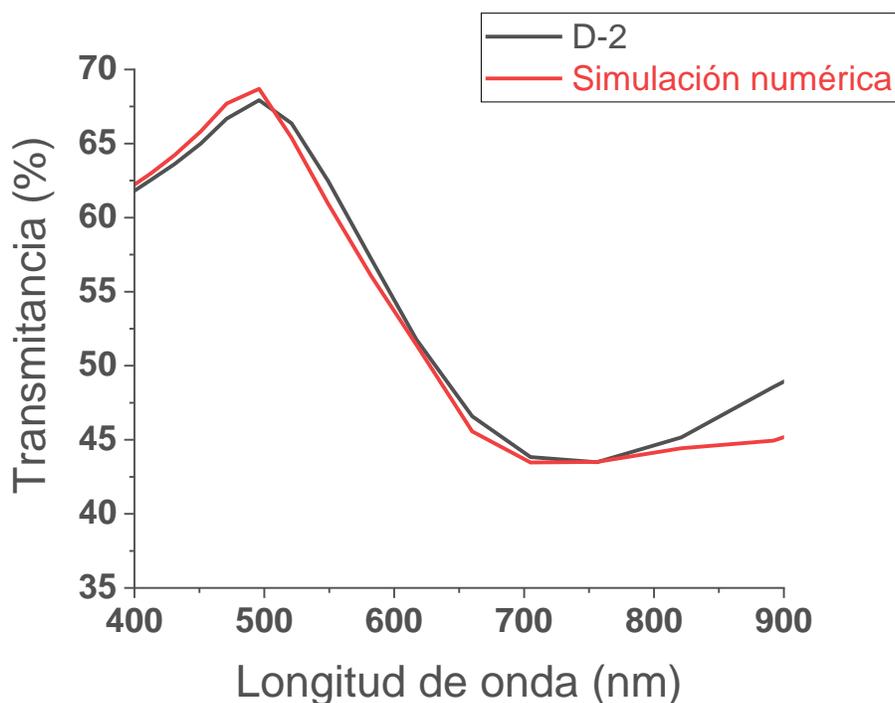


Figura 27. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-2, utilizando el modelo de Amortiguamiento de Interfase Química.

En el primer modelo, no se logró generar un espectro satisfactorio debido a que la magnitud de la reflectancia era muy alta y no permitía una reproducción tanto de los valores como del comportamiento del espectro experimental. Debido a esto se considera que el grosor de la película estaba dentro del rango en el cual las OEM penetran en el metal al no alcanzar a ser reflejadas y se optó por considerar el efecto de la reflectancia como despreciable.

El segundo modelo no simulaba el comportamiento del espectro experimental, sobre todo a longitudes de onda mayores a los 750 nm, donde la contribución de los electrones libres es mayor y se presenta un aumento en la transmitancia en el espectro experimental. Debido a

esto se considera que el tamaño de las partículas depositadas afecta las condiciones del LSPR.

El tercer modelo genera una reproducción satisfactoria del espectro experimental, es por esto que se considera que el depósito consta de partículas separadas de un promedio de tamaño de aproximadamente 9 nm de radio horizontal, mientras que la altura de las mismas es menor, 7.5 nm. Esto indica un eje de crecimiento preferencial, aun así, estas partículas son capaces de soportar el LSPR.

Ya que el modelo no considera efectos de forma ni de interacciones entre partículas cercanas debido al efecto del acoplamiento plasmónico, como se revisó en la muestra D-1, se concluye que estos efectos son despreciables en este depósito. Aun así, existe cierta discrepancia entre el espectro experimental y el simulado, ya que a pesar de que ambos tienen su máximo de transmitancia en 496 nm su mínimo de transmitancia difiere de 738 nm en el espectro experimental a 756 nm en el simulado, sin embargo, esta discrepancia puede ser causada por el tamaño de paso de los datos de  $n$  y  $k$ , ya que los valores "bulk" que se usaron fueron obtenidos de tablas de valores reales [39] y no de una ecuación. La otra discrepancia es la disminución de la transmitancia a longitudes de onda menores a 400 nm, esto se atribuye a la absorción de las OEM por el sustrato de vidrio.

## 5.3 Muestra D-3

La muestra D-3 y su microscopía se presentan en la Figura 28 y Figura 29 respectivamente.

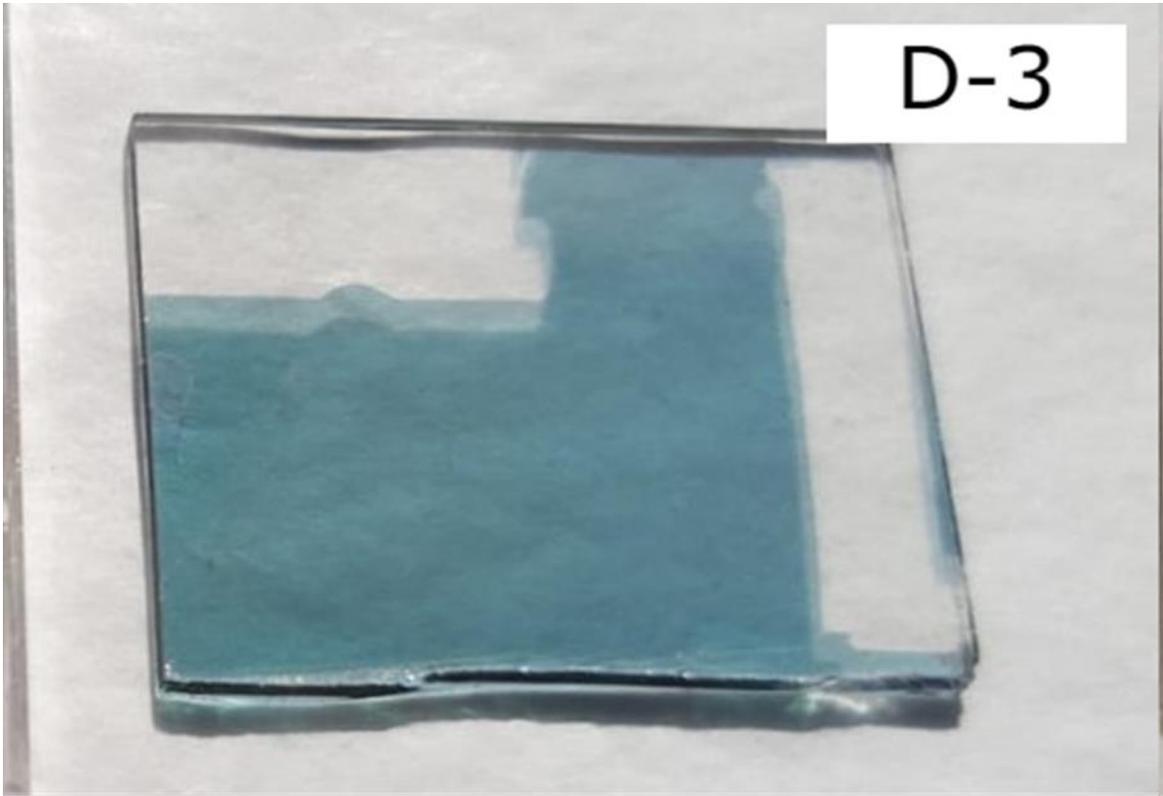


Figura 28. Fotografía de la muestra D-3 ( $\Delta R = 160\Omega$ ), el depósito de Au se percibe de un azul más oscuro que la muestra anterior.

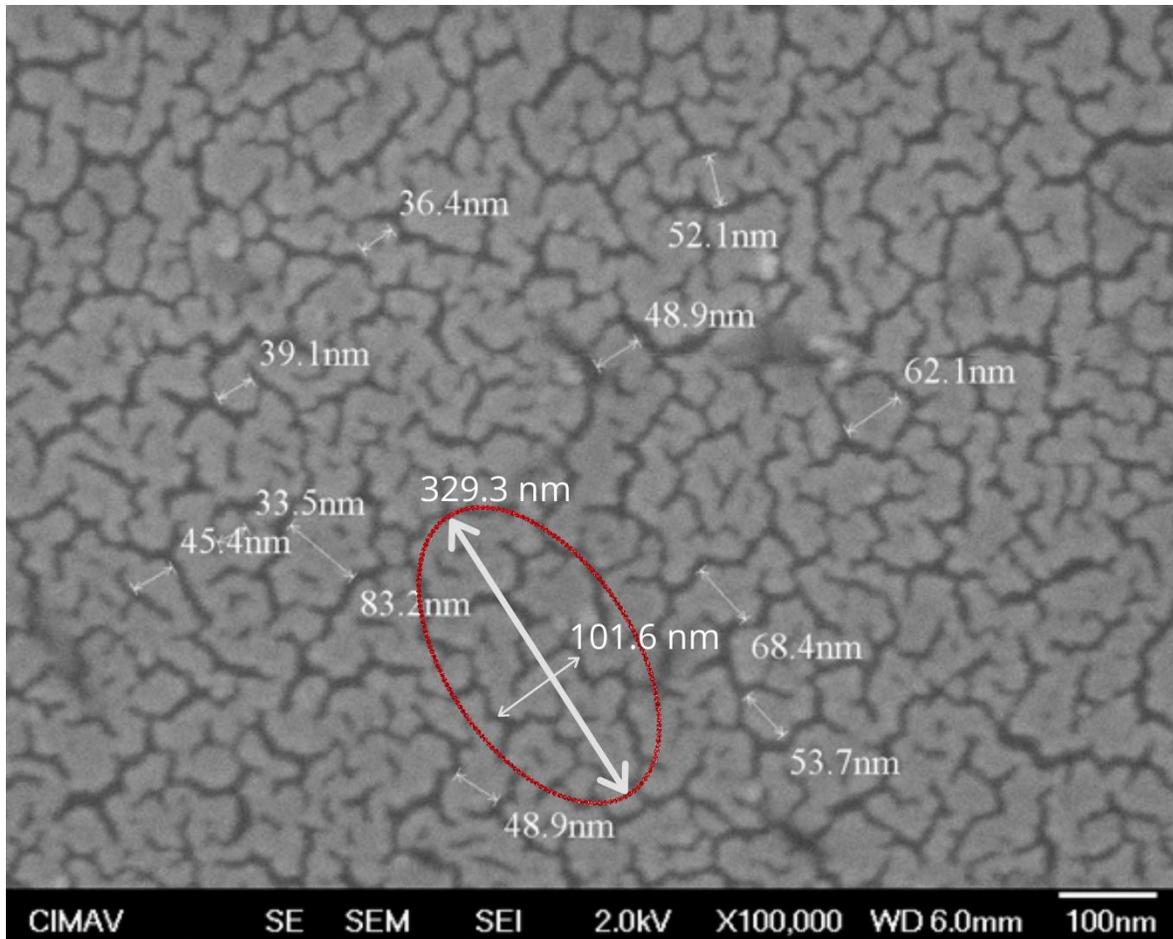


Figura 29. Micrografía de la muestra D-3 obtenida con SEM, los parámetros usados se observan en la misma.

El aumento de tamaño y la unión entre partículas se puede observar en la Figura 29, de igual manera que en la muestra pasada, esto genera un corrimiento hacia el rojo del LSPR. Debido a que el aumento en el material depositado también aumenta el grosor de la película, se produce una menor intensidad en la transmitancia, como se puede observar en la Figura 27. Estas estructuras forman continuos metálicos (isla de 329.3 nm x 101.6 nm), como la indicada por el ovalo en la Figura 29, es de esperarse que se pueda presentar el SPP.

La muestra D-3 presenta un comportamiento parecido al de la muestra D-2, por lo que se simula su espectro de transmitancia utilizando el modelo de Amortiguamiento de Interfase Química. La Figura 30 muestra la comparación del espectro experimental y la simulación numérica.

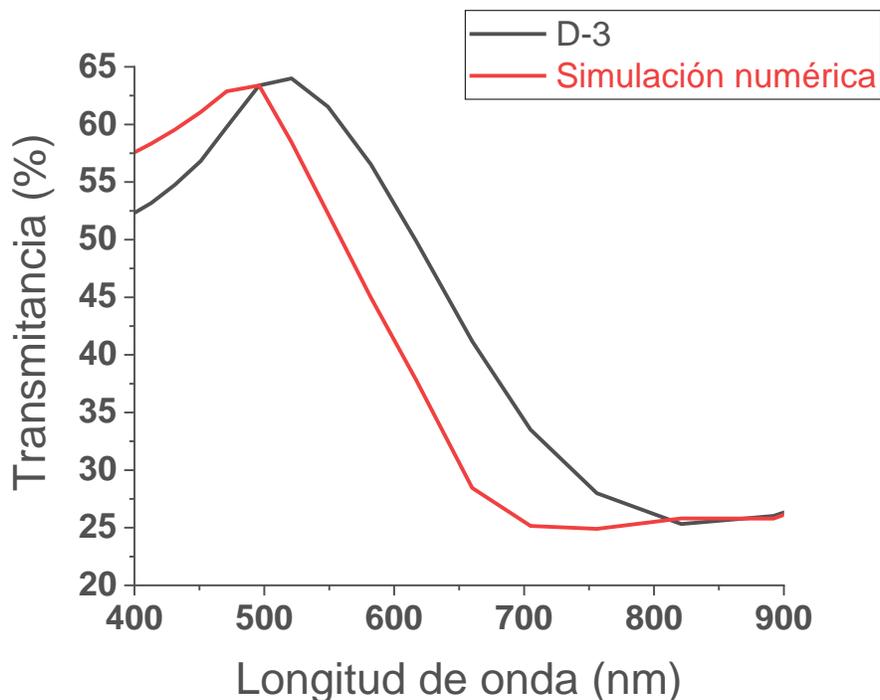


Figura 30. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-3, utilizando el modelo de Amortiguamiento de Interfase Química.

Como se puede observar en la figura anterior el espectro de la muestra D-3 presenta un corrimiento hacia el rojo de todo el espectro respecto a la muestra anterior, este es un fenómeno que el modelo de Amortiguamiento de Interfase Química no puede reproducir ya que en este modelo el máximo de transmitancia solo depende del coeficiente de refracción complejo.

Como se mencionó en el Capítulo 2, el sustrato puede interferir con el espectro de transmisión del depósito, esto puede generar un corrimiento hacia el rojo, así como un rompimiento de simetría del mismo. Para eliminar la influencia del sustrato se obtuvo el espectro de extinción de acuerdo a la ecuación (13) del Capítulo 2, que a su vez se usó para obtener un nuevo espectro de transmitancia que no presente la interacción de la muestra con el sustrato, utilizando la siguiente expresión:

$$T=10^{-s} \tag{3}$$

Sin embargo, este también presentó el corrimiento hacia el rojo de todo el espectro de aproximadamente 12 nm con respecto a la muestra D-3.

El espectro además de presentar el corrimiento también presenta asimetría, lo que indica la presencia de interacciones entre las partículas debido a su distribución, por esto se utilizó el modelo de Interferencias Fano para simular el espectro de transmitancia. Estas interacciones entre partículas afectan al gas de electrones, afectando su frecuencia natural y cambiando la frecuencia de resonancia de las OEM, como se revisó anteriormente. La Figura 31 presenta la comparación de la simulación numérica y el espectro experimental.

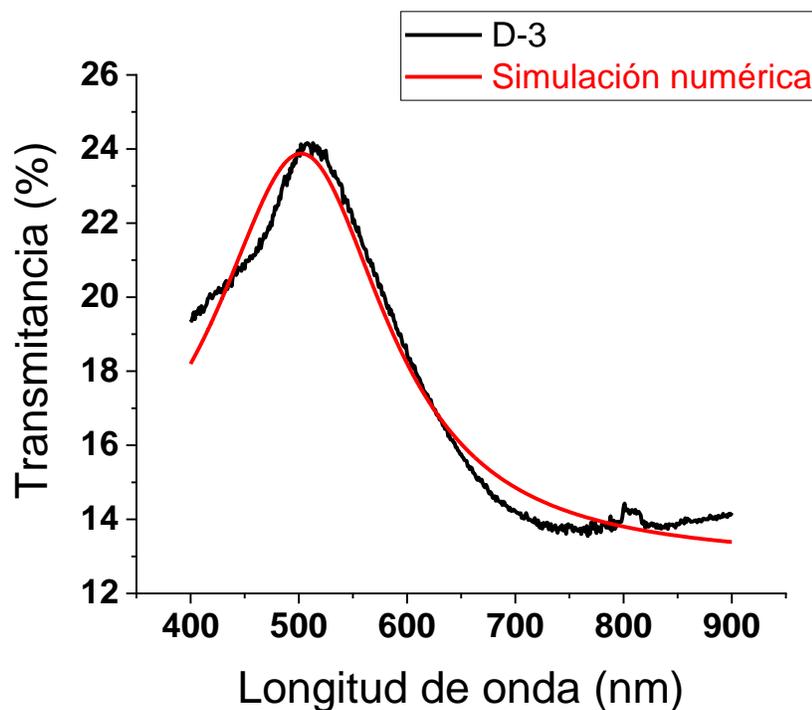


Figura 31. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-3, utilizando el modelo de Interferencias Fano.

Para obtener  $\lambda_r$  y  $\Gamma_\lambda$  se realizó un ajuste Lorentziano a la transmitancia obtenida de la extinción de D-3 donde se obtuvo:

- $\lambda_r=504$  nm

- $\Gamma_\lambda = 194 \text{ nm}$

Como se puede observar en la Figura 28, el ajuste con el modelo reproduce el corrimiento del espectro, sin embargo, el comportamiento del aumento de transmitancia antes de los 512 nm muestra discrepancia, de igual manera existe otra discrepancia después de los 767 nm.

En la región de longitudes de onda menores a 512 nm, puede apreciarse como el espectro experimental tiene un cambio de pendiente en el aumento de transmitancia antes de llegar al máximo. Aunque se requieren experimentos adicionales para confirmar, la observación anterior puede relacionarse al hecho de que, como está cerca del borde de absorción del vidrio, este puede influir en este cambio de pendiente. Dos experimentos que podrían servir son la deposición de las partículas de Au en un sustrato de cuarzo, debido a su borde de absorción a menor longitud de onda, y el uso de elipsometría sobre la muestra para obtener sus valores reales del índice de refracción complejo.

En la parte del espectro mayor a 767 nm hay una falta de aumento en la transmitancia, esto probablemente se deba a que aún hay contribuciones importantes al comportamiento óptico por parte de los electrones libres que presentan Amortiguamiento de Interfase Química, los cuales no se están considerando en el modelo de interferencias de Fano, por lo que se requiere buscar un modelo que contemple estas contribuciones.

No se encontró otro modelo cuyo espectro se pareciera al de la muestra D-3, por lo que se requiere revisar más a fondo la bibliografía para poder hallar uno que elimine las discrepancias del modelo de Interferencias Fano. También es posible que existan efectos adicionales que estén modificando el espectro, por lo que se tendrían que realizar más experimentos para poder identificarlos.

## 5.4 Muestra D-4

La muestra D-4 se presenta en la Figura 32 y su micrografía en la Figura 33, se puede apreciar que la película ya muestra el color amarillo típico del Au.

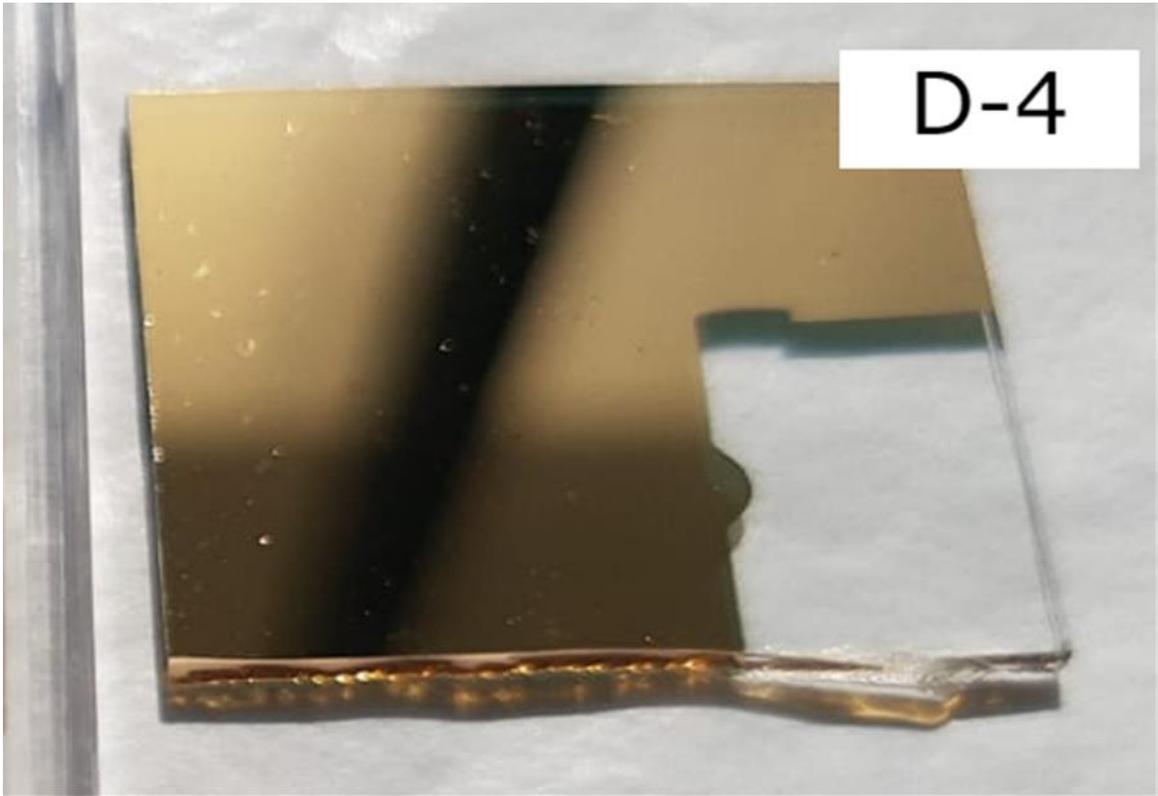


Figura 32. Fotografía de la muestra D-4 ( $\Delta R = 198\Omega$ ), el depósito muestra el amarillo típico del Au, la franja oscura es debido a un efecto óptico al tomar la foto ya que la película es homogénea.

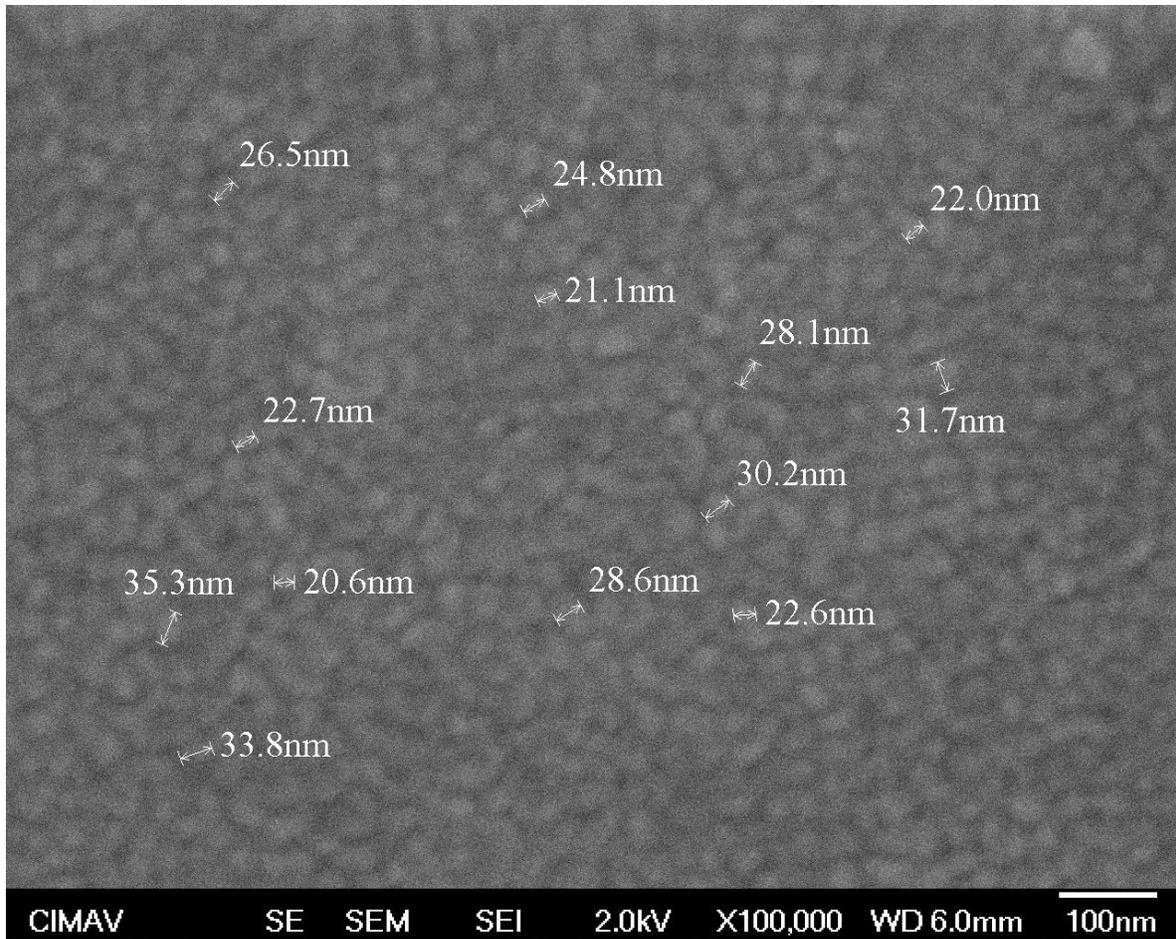


Figura 33. Micrografía de la muestra D-4 obtenida con SEM, los parámetros usados se observan en la misma.

La micrografía de la muestra D-4, Figura 33, muestra una morfología diferente a las muestras anteriores. En esta se puede apreciar una película que tiende al continuo debido a la mayor cantidad de material depositado. Esta película que tiende al continuo provoca la caída de transmitancia de esta muestra en comparación con las anteriores.

La muestra D-4 presenta un comportamiento característico de transmisión de una película delgada continua, descrito por la Ley de Lambert-Beer, en la que solo hay un máximo de transmitancia y en el resto del espectro es prácticamente 0, por lo que se usó dicha aproximación como modelo teórico para la simulación numérica. Este modelo no considera la presencia del LSP como los anteriores ni el del SPP ya que no hay un acoplador que excite este último. Debido a la alta cantidad de electrones en el gas de electrones estos pueden

seguir la frecuencia de las OEM incidentes, provocando la absorción y esparcimiento casi totales de las mismas. La comparación entre el espectro experimental y la simulación numérica se puede apreciar en la Figura 34.

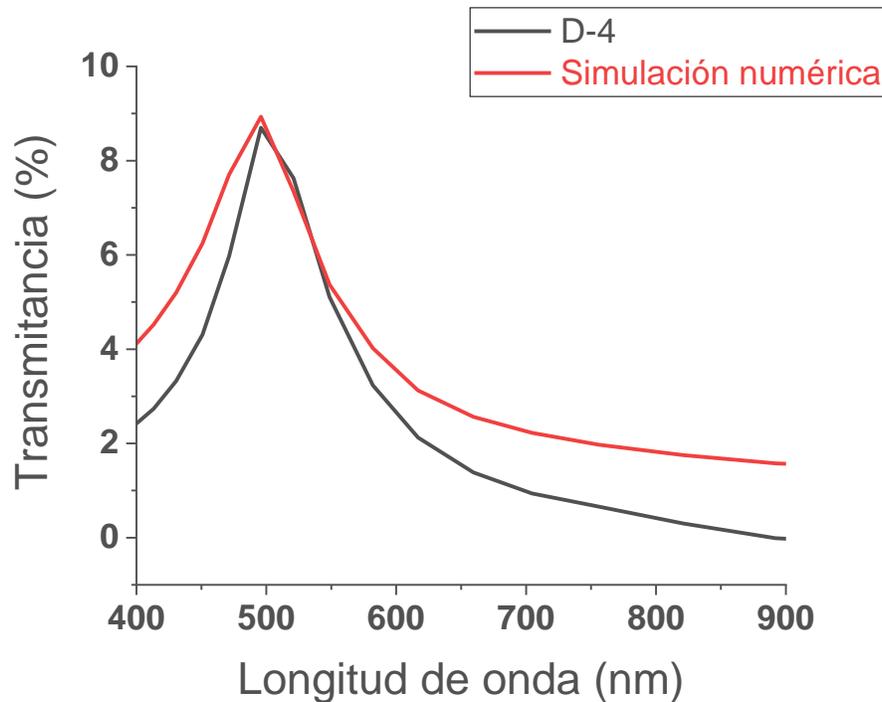


Figura 34. Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y simulación numérica (línea roja) de la muestra D-3, utilizando la Ley de Lambert-Beer modificada sin considerar la reflectancia.

La obtención de la parte imaginaria de la función dieléctrica se realizó utilizando los valores experimentales del índice de refracción complejo de [39], de acuerdo a la ecuación ( 21 ) del Capítulo 4,  $\epsilon_2(\omega)=2nk$ .

El modelo simula satisfactoriamente el espectro experimental, teniendo sus máximos de transmitancia en 501 nm y 496 nm la muestra y la simulación respectivamente, además de presentar el mismo comportamiento.

Debido a que se considera una película continua no hay presencia del LSP. El grosor y cobertura de la película provoca que muy poca cantidad de OEM puedan atravesar debido a que, como se mencionó anteriormente, estas decaen exponencialmente en función de la

distancia de penetración. A pesar de no existir partículas individuales, las OEM siguen produciendo momentos dipolares dentro del metal, y a ciertas longitudes de onda, dependiendo de los portadores de carga libres y la constante de amortiguamiento del metal, estas presentan una absorción y esparcimiento menores al del resto del espectro, en el caso del Au esta longitud de onda son los 500 nm, y este comportamiento se ve claramente en la película ya que es a esta longitud de onda a la que se encuentra el máximo de transmitancia. El modelo presenta un ligero corrimiento del máximo de transmitancia, sin embargo, es probable que esto se deba al tamaño de paso de los datos del índice de refracción complejo.

Este modelo no contempla la reflectancia, por lo que casi toda la intensidad de las OEM se pierde debido a procesos de absorción y esparcimiento.

Es importante mencionar que en este caso se utilizaron los valores “bulk” del índice de refracción complejo, ya que debido a sus dimensiones no hay efectos de tamaño, forma o distribución que afecten los valores de la función dieléctrica del Au.

En la micrografía de la muestra D-1, Figura 21, se puede observar cómo se forman partículas aisladas cuando la cantidad de depósito es pequeña. Conforme la cantidad de depósito aumenta estas islas crecen en todas direcciones, hasta que colindan unas con otras y coalescen, esto se observa en las micrografías de las muestras D-2 y D-3, Figura 24 y Figura 29 respectivamente. Finalmente, en la micrografía de la muestra D-4, Figura 33, se muestra como la película tiende a un continuo. Estas etapas, dependientes de la cantidad de depósito, confirman el modelo de crecimiento tipo Volmer-Weber (3D).

# Capítulo 6. Conclusiones, perspectivas y trabajo futuro

Los modelos utilizados representan congruentemente los espectros experimentales en las muestras D-1, D-2 y D-4, bajo las consideraciones y adaptaciones necesarias. La muestra D-3 tiene un par de discrepancias, se requiere realizar más experimentación para poder corregirlas o buscar otro modelo con consideración de las interacciones entre nanoislas para poder simularlo correctamente.

La muestra D-1 se puede representar con una aproximación electrostática de una esfera homogénea embebida en un medio homogéneo, en el cual se puede obtener el área transversal de extinción sin considerar efectos de tamaño, forma o distribución. Este presenta efectos de LSPR los cuales son mayoritariamente responsables de la extinción de las OEM al pasar por la muestra, sin embargo, al no conocer exactamente el valor del índice de refracción del vidrio utilizado puede que se haya utilizado uno diferente al real en la ecuación y que esta diferencia en  $\epsilon_d$  oculte la presencia de algún otro efecto, por lo cual el siguiente paso es realizar una elipsometría a los sustratos de vidrio para conocer exactamente su índice de refracción.

La muestra D-2, de igual manera, se puede representar con una aproximación electrostática, sin embargo, es necesario utilizar la ley de Lambert-Beer y despreciar la contribución de la reflectancia, así como considerar el efecto del tamaño de partícula a partir del Amortiguamiento de Interfase Química para poder simularlo satisfactoriamente. En este caso el LSPR también es el principal responsable de la extinción de las OEM al pasar por la muestra.

La muestra D-3 se simuló con el modelo de Interferencias Fano, el cual reprodujo mayoritariamente el espectro experimental, sin embargo, existen discrepancias al inicio y final del espectro, el siguiente paso a realizar es depositar Au en sustratos de cuarzo para

aislar los efectos del LSPR sin la interacción del sustrato, así como caracterizaciones con elipsometría podrían dar mayor información de los cambios en la función dieléctrica. A pesar de eso la falta de congruencia con otros modelos sugiere la existencia de una interacción entre las partículas depositadas, se requiere revisar la bibliografía para encontrar más modelos que puedan simular el espectro.

La muestra D-4 se representó con el modelo de una película continua, donde los efectos de tamaño, forma y distribución no afectan la transmitancia, sin embargo, debido a las características de portadores de carga y camino libre medio del Au existe un máximo de transmitancia a 500 nm, a pesar de que casi todas las OEM son absorbidas y esparcidas por el gas de electrones, el cual ya no presenta el LSPR.

Debido a que el funcionamiento de dispositivos basados en el LSPR depende enormemente de las características de los depósitos, entender mejor los cambios en el LSPR, en los diferentes casos presentados en este trabajo, podría generar diferentes caminos de producción de los mismos. En este caso los depósitos controlados por el cambio en la resistencia eléctrica de un sistema sustrato-depósito de referencia, así como la modificación de su morfología a través de su tasa de deposición, la cual se podría obtener de la relación de los datos del sistema de referencia según  $\Delta R / \Delta t$ .

# Referencias

- [1] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY: Springer US, 2007. doi: 10.1007/0-387-37825-1.
- [2] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*. New York, NY: Springer New York, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-8164-6.
- [3] R. G. Chambers, *Electronics in Metals and Semiconductors*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990. doi: 10.1007/978-94-009-0423-1.
- [4] W. A. Murray y W. L. Barnes, «Plasmonic Materials», *Adv. Mater.*, vol. 19, n.º 22, pp. 3771-3782, nov. 2007, doi: 10.1002/adma.200700678.
- [5] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive, y A. H. Creus, «NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA RELACIÓN PROFUNDA», *Av. En Cienc. E Ing.*, p. 12, 2012.
- [6] A. Derkachova, K. Kolwas, y I. Demchenko, «Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres», *Plasmonics*, vol. 11, n.º 3, pp. 941-951, jun. 2016, doi: 10.1007/s11468-015-0128-7.
- [7] G. Xiang, N. Zhang, y X. Zhou, «Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing with Large Area of Gold Nanoholes Fabricated by Nanosphere Lithography», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, n.º 5, pp. 818-822, may 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9566-5.
- [8] Y. B. Zheng, B. K. Juluri, X. Mao, T. R. Walker, y T. J. Huang, «Systematic investigation of localized surface plasmon resonance of long-range ordered Au nanodisk arrays», *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n.º 1, p. 014308, ene. 2008, doi: 10.1063/1.2828146.
- [9] J. Yang, Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, H. Misawa, y Q. Gong, «Spatial evolution of the near-field distribution on planar gold nanoparticles with the excitation wavelength across dipole and quadrupole modes», *Photonics Res.*, vol. 5, n.º 3, p. 187, jun. 2017, doi: 10.1364/PRJ.5.000187.
- [10] I. Zorić, M. Zäch, B. Kasemo, y C. Langhammer, «Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms», *ACS Nano*, vol. 5, n.º 4, pp. 2535-2546, abr. 2011, doi: 10.1021/nn102166t.
- [11] C. Langhammer, B. Kasemo, y I. Zorić, «Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks: Absolute cross sections and branching ratios», *J. Chem. Phys.*, vol. 126, n.º 19, p. 194702, may 2007, doi: 10.1063/1.2734550.
- [12] P. Hanarp y M. Ka, «Optical Properties of Short Range Ordered Arrays of Nanometer Gold Disks Prepared by Colloidal Lithography», p. 5, 2003.
- [13] A. Axelevitch, B. Gorenstein, y G. Golan, «Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films», *Phys. Procedia*, vol. 32, pp. 1-13, 2012, doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.510.
- [14] A. G. Al-Rubaye, A. Nabok, y A. Tsargorodska, «Spectroscopic ellipsometry study of gold nanostructures for LSPR bio-sensing applications», p. 6, 2017.
- [15] G. Gupta *et al.*, «Absorption spectroscopy of gold nanoisland films: optical and structural characterization», *Nanotechnology*, vol. 20, n.º 2, p. 025703, ene. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/2/025703.
- [16] M. Kang, S.-G. Park, y K.-H. Jeong, «Repeated Solid-state Dewetting of Thin Gold Films for Nanogap-rich Plasmonic Nanoislands», *Sci. Rep.*, vol. 5, n.º 1, p. 14790, dic. 2015, doi: 10.1038/srep14790.

- [17] S. Horikoshi, N. Matsumoto, Y. Omata, y T. Kato, «Growth of Au nanoparticle films and the effect of nanoparticle shape on plasmon peak wavelength», *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n.º 19, p. 193506, may 2014, doi: 10.1063/1.4876263.
- [18] S. Verma *et al.*, «Surface plasmon resonances of Ag-Au alloy nanoparticle films grown by sequential pulsed laser deposition at different compositions and temperatures», *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n.º 13, p. 133105, abr. 2015, doi: 10.1063/1.4916750.
- [19] Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, y H. Misawa, «Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy», *Light Sci. Appl.*, vol. 2, n.º 12, pp. e118-e118, dic. 2013, doi: 10.1038/lsa.2013.74.
- [20] B. Sepúlveda, Y. Alaverdyan, J. Alegret, M. Käll, y P. Johansson, «Shape effects in the localized surface plasmon resonance of single nanoholes in thin metal films», p. 8, 2008.
- [21] C.-Y. Tsai, K.-H. Chang, C.-Y. Wu, y P.-T. Lee, «The aspect ratio effect on plasmonic properties and biosensing of bonding mode in gold elliptical nanoring arrays», *Opt. Express*, vol. 21, n.º 12, p. 14090, jun. 2013, doi: 10.1364/OE.21.014090.
- [22] V. N. Rai, A. K. Srivastava, C. Mukherjee, y S. K. Deb, «Surface enhanced absorption and transmission from dye coated gold nanoparticles in thin films», p. 11, 2012.
- [23] Y. Huang, X. Zhang, E. Ringe, M. Hou, L. Ma, y Z. Zhang, «Tunable Lattice Coupling of Multipole Plasmon Modes and Near-Field Enhancement in Closely Spaced Gold Nanorod Arrays», *Sci. Rep.*, vol. 6, n.º 1, p. 23159, mar. 2016, doi: 10.1038/srep23159.
- [24] H. Yockell-Lelièvre, F. Lussier, y J.-F. Masson, «Influence of the Particle Shape and Density of Self-Assembled Gold Nanoparticle Sensors on LSPR and SERS», *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n.º 51, pp. 28577-28585, dic. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09570.
- [25] Y. Nishijima, L. Rosa, y S. Juodkazis, «Surface plasmon resonances in periodic and random patterns of gold nano-disks for broadband light harvesting», p. 12, 2012.
- [26] J. Prikulis, P. Hanarp, L. Olofsson, D. Sutherland, y M. Ka, «Optical Spectroscopy of Nanometric Holes in Thin Gold Films», *Nano Lett*, vol. 4, n.º 6, p. 5, 2004.
- [27] C. L. Haynes *et al.*, «Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays<sup>†</sup>», *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n.º 30, pp. 7337-7342, jul. 2003, doi: 10.1021/jp034234r.
- [28] J. Parsons, E. Hendry, C. P. Burrows, B. Auguié, J. R. Sambles, y W. L. Barnes, «Localized surface-plasmon resonances in periodic nondiffracting metallic nanoparticle and nanohole arrays», *Phys. Rev. B*, vol. 79, n.º 7, p. 073412, feb. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.073412.
- [29] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, y P. P. Bhattacharjee, «High-entropy alloy coatings», en *High-Entropy Alloys*, Elsevier, 2019, pp. 177-193. doi: 10.1016/B978-0-12-816067-1.00010-2.
- [30] P. M. Martin, Ed., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*, 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [31] D. Stauffer y A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, Rev. 2. ed., Transferred to digital print. London: Routledge, 2003.
- [32] R. Henriquez, S. Bravo, R. Roco, V. Del Campo, D. Kroeger, y P. Häberle, «Electrical Percolation and Aging of Gold Films», *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 50, n.º 1, pp. 493-503, ene. 2019, doi: 10.1007/s11661-018-4979-3.
- [33] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda, y C. Noguez, «Optical Properties of Elongated Noble Metal Nanoparticles», *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n.º 19, pp. 7356-7362, may 2008, doi: 10.1021/jp800432q.
- [34] U. Kreibig, «Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence», *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 4, n.º 7, pp. 999-1014, jul. 1974, doi: 10.1088/0305-4608/4/7/007.

- [35] U. Fano, «Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts», *Phys. Rev.*, vol. 124, n.º 6, pp. 1866-1878, dic. 1961, doi: 10.1103/PhysRev.124.1866.
- [36] A. J. Schofield, R. Blümel, A. Kohler, R. Lukacs, y C. J. Hirschmugl, «Extracting pure absorbance spectra in infrared microspectroscopy by modeling absorption bands as Fano resonances», *J. Chem. Phys.*, vol. 150, n.º 15, p. 154124, abr. 2019, doi: 10.1063/1.5085207.
- [37] Z.-K. Zhou *et al.*, «Tuning Gold Nanorod-Nanoparticle Hybrids into Plasmonic Fano Resonance for Dramatically Enhanced Light Emission and Transmission», *Nano Lett.*, vol. 11, n.º 1, pp. 49-55, ene. 2011, doi: 10.1021/nl1026869.
- [38] J. P. Oliveira *et al.*, «A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling», *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n.º 1, pp. 216-226, ene. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.04.003.
- [39] P. B. Johnson y R. W. Christy, «Optical Constants of the Noble Metals», *Phys. Rev. B*, vol. 6, n.º 12, pp. 4370-4379, dic. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.